



INSTITUTO POLITÉCNICO
DE VIANA DO CASTELO

Vanessa Catarina Gomes Múrias

Processamento multicamadas porosas/densas de YSZ para pilhas de
combustível de alta temperatura

Mestrado de Sistemas de Energias Renováveis
Energias Renováveis e Ambiente / MSER

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor João Carlos de Castro Abrantes

e co-orientação do
Doutor Nuno Miguel Dias Vitorino



INSTITUTO POLITÉCNICO
DE VIANA DO CASTELO

Vanessa Catarina Gomes Múrias

Processamento multicamadas porosas/densas de YSZ para pilhas de combustível de alta temperatura

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Sistemas de Energias Renováveis, realizada sob a orientação científica do Doutor João Carlos de Castro Abrantes, Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo, e coorientação do Doutor Nuno Miguel Dias Vitorino, Investigador em Pós-doutoramento no Laboratório Associado CICECO - Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos da Universidade de Aveiro.



INSTITUTO POLITÉCNICO
DE VIANA DO CASTELO

AUTOR:

VANESSA CATARINA GOMES MÚRIAS

CONSTITUIÇÃO DO JÚRI

Presidente:

Preciosa de Jesus da Costa Pires (*ESTG-IPVC*)

Vogal arguente:

Eduarda Manuela C. L. Gomes Pereira de Lima (*ESTG-IPVC*)

Vogal arguente:

Maria Manuela Vilarinho Ferreira de Oliveira (*ESTG-IPVC*)

Vogal:

Nuno Miguel Dias Vitorino (*ESTG-IPVC*)

Dedicatória

AOS MEUS PAIS

(JORGE E LAURA)

AOS MEUS IRMÃOS

(JOANA, RICARDO E ALEXANDRE)

O MEU NAMORADO

(TIAGO CARDOSO)

A TODA A MINHA FAMÍLIA E AMIGOS

Pensamento

*“Tudo acontece na hora certa. Tudo acontece,
exatamente quando deve acontecer.”* Albert
Einstein

Agradecimentos

Neste momento gostaria de expressar a meu reconhecimento a todos aqueles que, de uma forma direta ou indireta contribuíram para a realização e conclusão desta dissertação.

Em primeiro lugar gostaria de manifestar o meu reconhecimento ao meu orientador Doutor João Carlos de Castro Abrantes e ao meu co-orientador Doutor Nuno Miguel Dias Vitorino, não só pela precisa orientação científica com que procederam à orientação desta dissertação, como também pelas pertinentes críticas e sugestões formuladas durante a sua elaboração.

Um agradecimento especial ao Doutor Nuno Vitorino por todos os conselhos, apoio, explicações e ajuda prestada durante a realização desta dissertação.

Aos meus amigos e ao meu namorado pelo apoio prestado, compreensão, estímulo dedicação, incentivo e amizade, durante o decorrer desta dissertação e por acreditarem em mim, fazendo com que este final fosse possível.

Por último e como se costuma dizer os últimos também são os primeiros, agradeço de uma forma muito especial aos meus Pais (Jorge Múrias e Laura Gomes) e aos meus Irmãos (Alexandre Múrias, Ricardo Múrias e Joana Múrias) todo o apoio, encorajamento, dedicação e carinho que sempre me dispensaram ao longo destes anos. Em especial aos meus pais por lutarem todos os dias para que eu conseguisse chegar cada vez mais longe.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo suporte financeiro através do projeto THERMICS-PTDC/CTM-ENE/2073/2012.

A todos, UM MUITO OBRIGADO, nenhuma palavra ou gesto será capaz de descrever o quanto significou para mim o vosso apoio e ajuda.

Resumo

A pilha de combustível é parte integrante de um sistema de conversão de energia, que converte a energia química do combustível diretamente em energia elétrica, sem necessidade de etapas intermédias, promovendo uma maior eficiência relativamente aos sistemas convencionais.

Dentro dos vários tipos de pilhas de combustíveis existentes, o foco para o desenvolvimento desta dissertação é a SOFC (“Solid Oxide Fuel Cell”), este tipo de pilha utiliza um óxido como eletrólito, com uma temperatura de funcionamento entre os 600-1000 °C, e contém uma eficiência energética na produção de energia elétrica superior a 70%.

O principal objetivo deste trabalho foi o processamento de camadas porosas/densas de YSZ por emulsificação de suspensões concentradas num meio orgânico (parafina) e posterior deposição da camada densa por *spin coating*, utilizando um ligante CMC com 35%(v/v) e sinterizadas a 1450 °C, com um tempo de envelhecimento do ligante de 24h a 30h para que o produto final seja um material multicamada, para posterior impregnação com solução de nitrato de níquel (da camada porosa, densa e porosa-densa-porosa), de forma a criar uma associação correspondente a um ânodo e um eletrólito de uma SOFC, após a redução do nitrato de níquel a metal, por tratamento térmico com controlo da pressão parcial de oxigénio.

A caracterização elétrica em condições oxidantes e redutoras das amostra obtidas permitiu verificar que o mecanismo de condução não se altera com a porosidade e/ou presença de níquel (condições oxidantes). Contudo existe uma ligeira alteração nos declives de reta da condutividade da fronteira de grão e da condutividade volúmica da amostra porosa-densa-porosa após a impregnação do níquel, esta alteração pode ser justificada através do aparecimento de uma segunda fase (Ni_2Zr_3). Após a redução, verifica-se uma diminuição da condutividade da amostra devido à oxidação do níquel metálico para óxido de níquel.

Palavras-Chave: YSZ, SOFC, Cerâmicos celulares, *Spin coating*, Eletrólito, Ânodo.

Abstract

Fuel cell is an energy conversion system that converts chemical energy of fuel directly into electrical energy without intermediate steps, providing higher efficiency when compared with conventional systems.

Within the types of fuel cells, this thesis is focused in Solid Oxide Fuel Cell, SOFC. This fuel cell use an oxide as the electrolyte, with operating temperature between 600-1000 °C, and have an efficiency close to 70%.

The main objective of this work was the processing of porous / dense layers of YSZ by emulsification of concentrated suspensions in an organic medium (paraffin) and subsequent deposition of the dense layer by spin coating using a CMC binder with 35 % (v / v) and sintered to 1450 ° C , with a binder aging time of 24h to 30h so that the final product is a multilayer material for subsequent impregnation with nickel nitrate solution (the porous layer , dense, porous , thick - porous) so creating a corresponding association with an anode and an electrolyte of a SOFC , after reduction of the metal to nickel nitrate , by thermal treatment with controlled oxygen partial pressure.

The electrical characterization in oxidizing and reducing conditions of sample obtained has shown that the driving mechanism does not change porosity and / or presence of nickel (oxidizing conditions) . However there is a slight change in the straight slopes of the conductivity of the grain boundary density and conductivity of porous - dense - porous sample after nickel impregnation, this change can be justified by the appearance of a second phase (Ni_2Zr_3) . After the reduction , there is a decrease in the conductivity of the sample because of oxidation of metallic nickel to nickel oxide .

Keywords : YSZ, SOFC, Ceramic cell, Nickel, impedance spectroscopy , spin coating , SEM , electrolyte , anode.

Índice Geral

Dedicatória	III
Pensamento.....	IV
Agradecimentos.....	V
Resumo	VI
Abstract.....	VII
Índice Geral	VIII
1. Introdução	1
1.1. Pilhas de combustível de óxidos sólidos e os seus componentes.....	4
1.1.1 Eletrólito e seus requisitos de funcionamento	7
1.1.2 Ânodo e seus requisitos de funcionamento	8
1.1.3 Cátodo e seus requisitos de funcionamento	9
1.2. Processamento dos componentes da pilha.....	11
1.3. Enquadramento e objetivos	14
2. Metodologias experimentais	17
2.1. Preparação dos materiais celulares de YSZ.....	17
2.2. Preparação dos materiais multicamada	19
2.3. Compósitos de Níquel	19
2.4. Caracterização de materiais.....	20
2.4.1 Microestrutural – Microscopia eletrónica de varrimento	20
2.4.2 Estrutural – Difração de raios-X	20
2.4.3 Elétrica e Eletroquímica – Espectroscopia de impedâncias	21
3. Resultados	27

3.1. Processamento de materiais	27
3.1.1 Materiais celulares	27
3.1.2 Materiais multicamada.....	29
3.2. Caracterização elétrica.....	34
3.2.1 Caracterização Elétrica em condições oxidantes	34
3.2.2 Caracterização Elétrica em condições redutoras	41
4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	43
Referências	46

Índice de Figuras

Figura 1.1: Comparação entre os Sistemas de Produção de Energia e as Pilhas de Combustível.	2
Figura 1.2: Princípio de funcionamento de uma SOFC.	5
Figura 1.3: Diferentes tipos de processamento de filmes finos.....	13
Figura 2.1: Esquema de preparação das matrizes celulares de YSZ.	18
Figura 2.2: Ciclo térmico utilizado na consolidação das matrizes.	19
Figura 2.3: Representação de Nyquist, Z' vs Z''	23
Figura 2.4: Espectros de impedâncias de circuitos (RC), (RC)(RC)(RC) e (RC)(RQ).....	25
Figura 3.1: Micrografias obtidas por MEV de suspensões emulsificadas de YSZ. 27	
Figura 3.2: Micrografias obtidas por MEV de YSZ sinterizados a 1100 °C (A e B) e a 1450 °C (C e D).	28
Figura 3.3: Microestruturas de associações multicamada de YSZ. Camada densa depositada sob a forma de suspensão com 30% v/v, e diferentes quantidades de ligante. As microestruturas A a D são vistas de topo, e as E e F vistas em corte.....	31
Figura 3.4: Microestruturas de associações de YSZ. Camada densa depositada sob a forma de suspensão com 30% v/v, e diferentes quantidades de ligante.....	33
Figura 3.5: Representação de Arrhenius das amostras de YSZ sem níquel (A) condutividade total e (B) condutividade da fronteira de grão e volume.	35
Figura 3.6: Espectros de impedância a 420 °C, 600 °C e 800 °C respetivamente... 37	
Figura 3.7: Microestruturas de YSZ celular após (A e B) e antes (C e D) da impregnação com níquel e tratamento térmico a 1500°C.....	38
Figura 3.8: Mapa de espectroscopia de dispersão de energias e respetivo espectro de uma amostra de YSZ porosa após a impregnação com níquel.....	39
Figura 3.9: Representação de Arrhenius das amostras de YSZ com níquel, em atmosfera oxidante.	40
Figura 3.10: Difratoograma da amostra de YSZ antes e após a impregnação com níquel. ■ YSZ PDF 01-070-4436, ▲ NiO PDF 00-044-1159 e ♦ Ni ₂ Zr ₃ PDF 00-049-1690.	41

Figura 3.11: Variação da condutividade em função da pressão parcial de oxigénio da amostra YSZ Poroso-Níquel a 900 e 1000 °C.	42
--	----

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Vantagens e Desvantagens de uma SOFC.....	6
Tabela 1.2: técnicas de processamento de ânodos para as SOFC.	12
Tabela 3.1: Amostras sinterizadas a 1100 °C, seguido da aplicação da camada por <i>Spin Coating</i> (suspensão de YSZ 30%v/v). PD: Poroso-Denso, PDP: Poroso-Denso-Poroso.....	29
Tabela 3.2:Energia de Ativação dos processos de condução em volume, fronteira e total das amostras densas, porosas e porosas-densas-porosas, sem níquel.	37
Tabela 3.4: Energia de Ativação das amostras estudadas.	40

Lista de Símbolos

Ac	Corrente Alternada (AC)
AFC	Pilhas de Combustível Eletrólitos Alcalinos (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)
Ba	Símbolo Químico do Bário
Bi_2O_3	Fórmula Química do Óxido de Bismuto
C	Capacidade
CaO	Fórmula Química do Óxido de Cálcio
CDC	Código de Descrição do Circuito (<i>Circuit Description Code</i>)
Ce	Símbolo Químico do Cério
CeO_2	Fórmula Química do Óxido de Cério
CH_4	Fórmula Química do Metano
CMC	Carbo Metil Cellulose
CO	Fórmula Química para o Monóxido de Carbono
CO_2	Fórmula Química do Dióxido de Carbono
Cu	Símbolo Químico do Cobre
CVD	Deposição de Vapor Químico (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
DRX	Difração de Raios-X
E(t)	Potencial elétrico em função do tempo (V)
E_0	Amplitude do potencial elétrico
EI	Espectroscopia de Impedância
EVD	Deposição de Vapor Eletroquímica (<i>Electrochemical Vapor Deposition</i>)
F	Constante de Faraday
Ga_2O_3	Fórmula Química do Óxido de Gálio
GEE	Gases de Efeito de Estufa
H_2	Fórmula Química do Hidrogénio
H_2O	Fórmula Química da Água
I	Unidade Complexa
I(t)	Corrente que atravessa o material em função do tempo
I_0	Amplitude de corrente (V)
ICDD	International Centre of Diffraction Data
La	Símbolo Químico do Lantânio
$La(OH)_3$	Fórmula Química do Óxido de Lantânio (III)
La_2O_3	Fórmula Química do Óxido de Lantânio
$LaCoO_3$	Fórmula Química do Óxido de Lantânio com Cobalto
$LaCrO_3$	Fórmula Química do Óxido de Lantânio com Crômio
$LaMnO_3$	Fórmula Química do Óxido de Lantânio com Manganês
MCFC	Pilhas de Combustível de Carbonatos Fundidos (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
Mg	Símbolo Químico do Magnésio
MgO	Fórmula Química do Óxido de Magnésio
N_2	Fórmula Química do Azoto
Ni	Símbolo Químico do Níquel

NiO	Fórmula Química do Óxido de Níquel
NO	Fórmula Química do Óxido de Azoto
O_2	Fórmula Química do Oxigénio
PAFC	Pilhas de Combustível de Ácido Fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PEFC	Pilhas de Combustível de Eletrólitos (<i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>)
pO_2	Pressões parciais de Oxigénio
pO_2'	Pressões parciais de Oxigénio nas Atmosferas Oxidantes
pO_2''	Pressões parciais de Oxigénio nas Atmosferas Redutoras
Q	Pseudocapacidade
R	Constante dos gases perfeitos ($8,3144621 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
RC	Circuito composto por resistência e condensador em paralelo
Re	Resistência elétrica (Ω)
RQ	Circuito composto por uma resistência e um elemento de fase constante em paralelo
Ru	Símbolo Químico do Ruténio
Sc_2O_3	Fórmula Química do Óxido de Escândio
SOFC	Pilhas de Combustível de Óxido Sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
Sr	Símbolo Químico do Estrôncio
T	Temperatura (K)
Y_2O_3	Formula Química do Óxido de Ítrio
YSZ	Formula Química da Zircónia estabilizada com Ítria (<i>Ytria Stabilized Zirconia</i>)
Z'	Parte real da impedância (Ω)
Z''	Simétrico da parte imaginária da impedância (Ω)
Z^*	Impedância em coordenadas polares
Z_c	Impedância total de um elemento capacitivo
Z_{EFC}	Impedância de um elemento de fase constante
Z_r	Impedância total de um elemento resistivo
ZrO_2	Fórmula Química do Óxido de Zircónio

Símbolos Gregos

θ	Temperatura adimensional
σ	Condutividade Elétrica ($S m^{-1}$)
ϕ	Constante de fase
ω	Frequência angular ($rad s^{-1}$)

1. Introdução

O aquecimento global associado à emissão de gases de efeito de estufa (GEE), nomeadamente CO_2 , é uma das preocupações mais urgentes da sociedade. Para contrariar esta evidência, é necessário reduzir as emissões de GEE para evitar o aumento previsto da temperatura média do planeta de 1,7 a 4,9 °C num período de 110 anos (anos correspondentes de 1990 a 2100) [1].

A produção de energia com recurso à combustão de combustíveis fósseis é uma das principais fontes de emissões de CO_2 , além disso, prevê-se que o consumo de energia elétrica, passe de $1,4 \times 10^{10}$ kWh em 2003 para 3×10^{10} kWh em 2030 [2], com consequente aumento das emissões de GEE. Por este motivo, é fundamental não só utilizar formas alternativas de produção de energia (ex. energia solar, eólica, hídrica, etc.), mas também otimizar os sistemas de produção e conversão existentes, como é o caso das pilhas de combustível de óxido sólido, de designação inglesa SOFC, “*Solid Oxide Fuel Cell*”.

As pilhas de combustível são dispositivos que convertem diretamente a energia química em elétrica e térmica, mediante a combinação eletroquímica de um combustível (na maioria dos casos gasosos, como o hidrogénio, gás natural, biogás, metano, etc.), com um comburente (O_2), sendo usual a utilização de ar. Num processo convencional de produção de energia elétrica por combustão, a energia química do combustível é transformada em energia térmica, que é posteriormente transformada em energia mecânica, e finalmente em energia elétrica, Figura 1.1. A eficiência das pilhas de combustível é potencialmente maior, uma vez que a energia química é diretamente convertida em energia elétrica, permitindo alcançar eficiências da ordem dos 70-80 % [3].

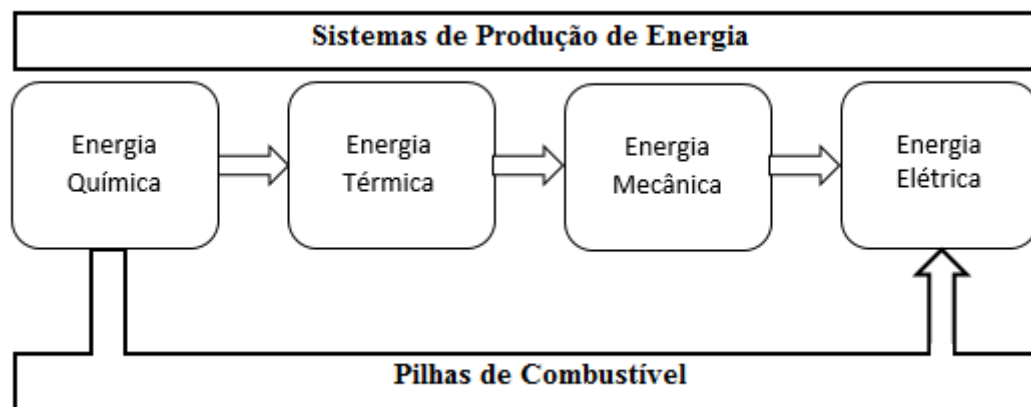


Figura 1.1: Comparação entre os Sistemas de Produção de Energia e as Pilhas de Combustível.

Existem vários tipos de pilhas de combustível que são classificadas em função do tipo de eletrólito que utilizam e da temperatura de operação.

1. As pilhas de combustível de eletrólitos poliméricos (PEFC – “*Polymer Electrolyte Fuel Cell*”), são sistemas que operam a baixas temperaturas (80 °C – 120 °C), e têm rendimentos que varia entre os 40-50%. Este tipo de pilha tem diversas aplicações como por exemplo, no transporte e distribuição de pequenas produções de energia. As PEFC são também destinadas aos meios de transporte. Como vantagens as PEFC possuem um arranque rápido, uma baixa temperatura de operação, e o eletrólito sólido reduz os problemas de corrosão, contudo requerem catalisadores caros, têm uma elevada sensibilidade a impurezas e elevadas perdas térmicas, não sendo adequado na combinação de calor e energia.
2. As pilhas de combustível de eletrólitos alcalinos (AFC – “*Alkaline Fuel Cell*”), são sistemas que operam a baixas temperaturas (25 a 200 °C) [4], tendo eficiências de 70%. As suas aplicações são a nível militar, contudo também são destinadas aos meios de transporte. As AFC têm como vantagem uma reação mais rápida do cátodo no eletrólito alcalino levando a um maior desempenho, contudo as AFC têm como desvantagem uma remoção cara do CO_2 a partir dos fluxos de combustível e do ar necessário.
3. As pilhas de combustível de ácido fosfórico (PAFC – “*Phosphoric Acid Fuel Cell*”) são pilhas de primeira geração que operam a baixas temperaturas (200 °C) [5]. Este tipo de pilhas é aplicado na distribuição, onde cerca dos 50 MW produzidos pelas pilhas de combustível, a maioria é produzida por este tipo de

pilhas [6]. As PAFC têm como vantagem uma maior tolerância a impurezas no hidrogénio, contudo requerem catalisadores dispendiosos à base de platina.

4. As pilhas de combustível de carbonatos fundidos (MCFC – “*Molten Carbonate Fuel Cell*”) são consideradas de segunda geração, sendo constituídos por um eletrólito base de carbonatos fundidos, podendo operar a temperaturas intermédias, 650 °C. As MCFC têm como vantagens uma alta eficiência, flexibilidade no combustível, pode ser utilizado uma variedade de catalisadores, contudo a sua elevada temperatura de operação acelera a corrosão e a degradação dos componentes, contem um arranque lento e uma gestão complexa dos eletrólitos.
5. As pilhas de combustível de eletrólitos sólidos (SOFC – “*Solid Oxide Fuel Cell*”) à base de condutores iónicos de oxigénio, são as pilhas de terceira geração que operam a uma temperatura elevada (700 a 1000 °C). Uma elevada temperatura de funcionamento resulta numa elevada eficiência, contudo exige materiais e processos de fabrico com elevado custo. Devido à sua elevada temperatura e flexibilidade de combustível, esta pode utilizada uma variedade de catalisadores, o eletrólito sólido reduz os problemas de gestão de eletrólito, e pode ser utilizado no ciclo híbrido, contudo tem as suas desvantagens, como por exemplo, a alta temperatura aumenta a corrosão e degradação de componentes celulares, tem um arranque lento e contem uma fragilidade dos eletrólitos cerâmicos nos ciclos térmicos [3, 4, 7-9].

1.1. Pilhas de combustível de óxidos sólidos e os seus componentes

Devido às suas diversas vantagens, as SOFC tornaram-se no tipo de pilhas mais estudadas nos últimos tempos, sobretudo devido à sua elevada eficiência na produção de energia em grande escala e às suas vantagens [10-21], as SOFC são também caracterizadas pela sua flexibilidade no que respeita ao tipo de combustível utilizado e à sua combinação de diferentes ciclos, permitindo que a eficiência passem dos 50-60 % na conversão direta de combustível em eletricidade para os 70-80 % quando se utilizam sistemas de cogeração que aproveitam o calor gerado, sendo isto possível devido às elevadas temperaturas de operação.

A célula eletroquímica de uma SOFC baseada em condutores iónicos de oxigénio pode descrever-se como uma estrutura de multicamada de cerâmicos que funciona como cátodo, eletrólito, ânodo e material de interligação. A Figura 1.2 representa de uma forma esquemática o princípio de funcionamento de uma SOFC, cujas vantagens e desvantagens estão resumidas na Tabela 1.1.

A condutividade iónica depende do material usado e da temperatura de operação, sendo necessárias ainda hoje temperaturas na ordem dos 700-1000 °C para que a condutividade seja adequada ($0,1 \text{ S cm}^{-1}$ a 900 °C). A otimização dos materiais no sentido de melhorar a condutividade iónica a temperaturas intermédias (500-700 °C) é fundamental para conseguir que este tipo de pilhas tenham um custo e um tempo de vida adequados, possibilitando a sua exploração comercial.

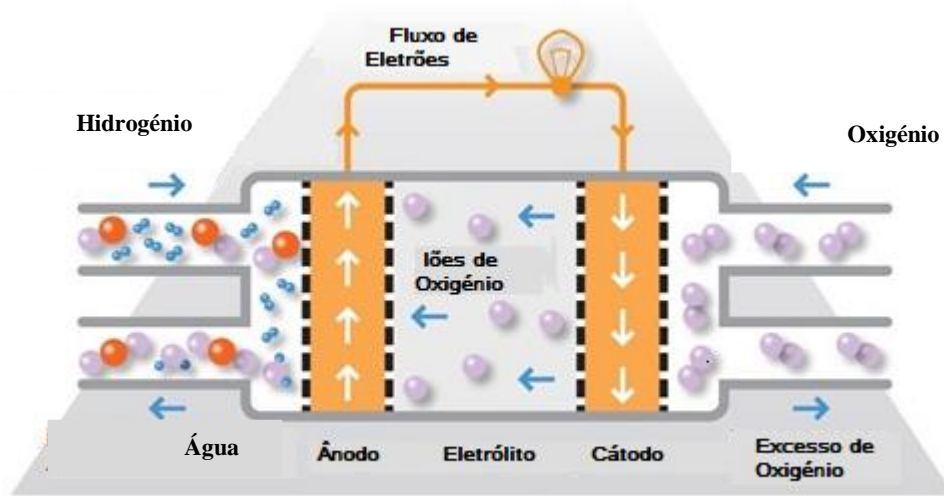


Figura 1.2: Princípio de funcionamento de uma SOFC [22].

No cátodo o oxigénio do ar (oxidante) é reduzido promovendo a reação de transferência de carga. Neste processo produz-se a reação de redução do oxigénio por:



Enquanto no ânodo, dependendo do combustível usado, consome-se O^{2-} originando os elétrons correspondentes. Os íons O^{2-} são transportados através do ânodo permitindo a oxidação do combustível, seguindo as seguintes reações (para hidrogénio, monóxido de carbono e metano, respetivamente)



Deste modo, entre o oxidante e o combustível gera-se um gradiente de oxigénio, de modo que o potencial químico criado produza uma diferença de potencial elétrico entre o

cátodo e o ânodo, que no caso de um eletrólito iônico puro, a força eletromotriz num circuito aberto V_0 é dado pela Lei de Nernst:

$$V_0 = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{pO_2'}{pO_2''} \right) \quad \text{Eq.(2.5)}$$

em que, R é a constante dos gases perfeitos ($R = 8,314 J \times mol^{-1} \times K^1$), T é a temperatura em Kelvin, F é a constante de Faraday ($F = 96484,56 C mol^{-1}$), e pO_2' e pO_2'' são as pressões parciais de oxigénio nas atmosferas oxidante e redutora respetivamente.

Tabela 1.1: Vantagens e Desvantagens de uma SOFC [23]:

Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Possibilita a reforma interna do combustível de maneira espontânea; Pelo fato de a pilha possuir um fluxo negativo, a SOFC pode ser usada para oxidar qualquer combustível; ✓ Gera elevada quantidade de calor; ✓ As reações químicas são rápidas; ✓ Possui uma eficiência alta; ✓ Pode-se trabalhar com densidades de correntes mais altas que a MCFC; ✓ O eletrólito é sólido, o que evita problemas como manutenção de líquidos corrosivos; ✓ Não necessita de catalisadores de metais nobres.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Para existir uma entrada elevada no mercado, é necessário desenvolver materiais com melhor condutividade, ou seja, que permaneçam sólidos a altas temperaturas, que possuam compatibilidade química com os outros componentes da SOFC, que sejam dimensionalmente estáveis e tenham elevada resistência às condições redox.

1.1.1 Eletrólito e seus requisitos de funcionamento

A principal função do eletrólito é a difusão dos iões oxigénio entre o cátodo e o ânodo, onde participam na oxidação eletroquímica do combustível. Neste sentido, os eletrólitos devem ser densos e cumprir os seguintes requisitos:

- Estabilidade: O eletrólito atua como uma barreira física que separa o combustível e o oxidante no ânodo e no cátodo. Logo, o material escolhido deve ter estabilidade química, dimensional e estrutural nas condições de temperatura e nas atmosferas do comburente e do combustível.
- Condutividade: É necessário que o eletrólito apresente uma elevada condutividade iónica ($0,1 \text{ S cm}^{-1}$ a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$) de forma a minimizar as perdas ohmicas e uma condutividade eletrónica praticamente nula numa larga gama de pO_2 .
- Porosidade: O eletrólito deve apresentar uma densidade relativa próxima a 100 % devido ao eletrólito atuar como um separador físico.
- Compatibilidade: O eletrólito deve ser quimicamente compatível com os materiais do eléctrodo às temperaturas de trabalho e do processo das células, evitando desta forma à formação de fases intermédias nas interfaces eléctrodo-eletrólito pois poderiam afetar negativamente o rendimento da pilha, por alteração da condutividade.

Atualmente, o eletrólito escolhido para as pilhas de combustível de óxido sólido é o óxido de zircónio, sendo também designado por zircónia. Devido à sua instabilidade térmica e à sua baixa condutividade iónica, normalmente este óxido é dopado com óxidos de cálcio, magnésio, ítrio, samário ou lantânio, CaO , MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 ou La_2O_3 respetivamente. Para aplicações em pilhas de combustível de óxido sólido, o óxido mais utilizado é o Y_2O_3 , (8% mol, usualmente designado por YSZ de designação inglesa *yttrium stabilized zirconia*), pois este permite anular a transição de fase da ZrO_2 de cúbica para tetragonal. A YSZ apresenta uma condutividade iónica adequada no intervalo de temperatura $700\text{-}1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e possui estabilidade numa vasta gama de pressão parciais de oxigénio, ou seja, desde condições redutoras a condições oxidantes. Contudo, as elevadas

temperatura de operação faz com que o tempo de vida dos materiais diminua consideravelmente.[8]

Em alternativa a estes materiais, surgiram outros baseados em Bi_2O_3 , estes apresentam uma maior condutividade iónica que a YSZ, contudo têm uma gama mais baixa de pressões parciais de oxigénio onde a condutividade iónica se mantém elevada, uma vez que este óxido (Bi_2O_3) é reduzido facilmente a bismuto metálico para pressões parciais de oxigénio, pO_2 , de aproximadamente 10^{-13} atm a 600 °C.[8]

Outro grupo de materiais estudados para eletrólito das SOFC são os óxidos de cério, CeO_2 , dopados com diversos óxidos metálicos com catiões em estado de formação inferior a Ce^{4+} , como o CaO , Y_2O_3 , La_2O_3 , Ga_2O_3 , etc.. Estes apresentam uma boa condutividade iónica ($0,12 \text{ S cm}^{-1}$) e a temperaturas intermédias (500 a 700 °C) [24], tendo também uma baixa energia de ativação (96 kJ mol^{-1}) [25], comparável com a da YSZ. [26-28] Contudo, a altas temperaturas e condições redutoras severas, o Ce^{4+} pode-se reduzir a Ce^{3+} , introduzindo uma contribuição eletrónica na condutividade total, podendo limitar a sua utilização como eletrólito, podendo no entanto ser utilizado como componente de ânodo.

Outro grupo de materiais que têm vindo a ser estudados de forma a tentar reduzir a temperatura de operação destes dispositivos são baseados na estrutura da perovskite e da apatite, como o caso dos elétrodos baseados em óxido de cério, galatos e silicatos de lantânio [29], contudo, a sua estabilidade eletroquímica tem limitado a sua aplicação [30].

1.1.2 Ânodo e seus requisitos de funcionamento

O ânodo tem como função promover a oxidação eletroquímica do combustível. Para além de estável em condições redutoras, o ânodo de uma SOFC deve cumprir com os seguintes requisitos:

- Condutividade: O ânodo deve apresentar condutividade eletrónica e iónica suficiente nas condições redutoras. Desta forma, procuram-se materiais que apresentem valores de condutividade elevados de forma a minimizar as perdas ohmicas.

- Porosidade: O material a ser utilizado deve ser poroso, para que seja possível o transporte do gás através do ânodo, e para permitir a remoção dos produtos formados.
- Estabilidade: O ânodo de uma SOFC deve ser química e morfologicamente estável em condições redutoras. Expansão Térmica: O ânodo que deverá ser mecanicamente compatível com o resto dos componentes.
- Atividade Catalítica: É essencial que o material tenha atividade catalítica que favoreça a oxidação do combustível.

Os materiais compósitos *Ni/YSZ* resolvem algumas dificuldades, como por exemplo, o elevado coeficiente de expansão térmica e sinterabilidade. Contudo, para um melhor desempenho anódico dos compósitos *Ni/YSZ* estes materiais não podem operar a temperaturas inferiores a 800 °C [31]. Para que seja assegurada a condutividade, deve existir percolação entre as partículas de níquel, sendo para isso necessários teores de níquel próximos dos 30 % [32].

O principal inconveniente dos compósitos de níquel é não só a formação de depósitos de carbono, mas também a sua sensibilidade ao envenenamento por enxofre, obrigando a trabalhar com combustíveis de alta pureza. Para contrariar este problema, tem sido sugerida a utilização de *CeO₂* e *Cu* no interior da matriz porosa de *YSZ* [33].

Outro material utilizado como ânodo quando se utiliza *YSZ* como eletrólito é o *Co/ZrO₂*, uma vez que tem uma elevada tolerância ao sulfureto, contudo o cobalto devido ao seu elevado custo não é de uso comum. Também o rutênio (*Ru/ZrO₂*) tem sido investigado, uma vez que apresenta uma maior resistência de sinterização e maior atividade electro catalítica.

1.1.3 Cátodo e seus requisitos de funcionamento

O cátodo de uma pilha SOFC tem como função promover sítios de reação, local onde se dá a redução do oxigénio de forma a gerar iões de oxigénio.

O material do cátodo deverá ser um bom condutor eletrónico e iónico, um catalisador da dissociação e redução do oxigénio gasoso e por fim, deverá ser compatível com os restantes componentes da célula química e fisicamente.

Também neste ponto é necessário que cumpra alguns requisitos similares ao ânodo, entre eles encontram-se:

- Condutividade: Os materiais devem apresentar uma elevada condutividade eletrônica ($0,1 \text{ S m}^{-1}$), de forma a facilitar a chegada dos elétrons aos locais de reação, onde ocorre a redução do O_2 . É importante que o cátodo contenha determinada condutividade iônica de forma a permitir o fluxo dos iões O^{2-} .
- Porosidade: Neste ponto, o cátodo é idêntico ao ânodo, deve ser poroso com a finalidade de permitir que o oxidante chegue aos locais ativos.
- Expansão Térmica: à semelhança do ânodo, o material do cátodo deve apresentar coeficientes de expansão térmica que sejam compatíveis com os restantes componentes da pilha.
- Compatibilidade: O cátodo não pode reagir com o eletrólito nas suas temperaturas de funcionamento e processamento. Pois caso reajam, poderão formar-se fases secundárias na interfase cátodo-eletrólito, com sacrifício na condutividade total que pode pôr em causa o desempenho da pilha.
- Atividade Catalítica: O material do cátodo deve possuir atividade catalítica que promova a redução do oxigénio molecular, produzindo iões oxigénio O^{2-} .

Os materiais do cátodo devem ter condutividade eletrônica, sendo o material mais usado o manganato de lantânio com deficiência de lantânio ($La_{1-x}M_xMnO_{3-\delta}$); $M = Sr, Ba, Ni, Mg$) que aumenta a condutividade elétrica. A deficiência de La é introduzida porque em excesso pode originar a formação de La_2O_3 que tem tendência a hidratar originando $La(OH)_3$, podendo resultar do colapso da estrutura cristalina da $LaMnO_3$. As soluções sólidas de $LaCrO_3 - LaMnO_3$ têm uma maior resistência à redução do eletrodo e uma melhor estabilidade morfológica, enquanto a solução sólida de $LaMnO_3 - LaCoO_3$ produz um aumento da condutividade elétrica. Uma mistura de $YSZ-LaMnO_3$ tem uma maior resistência à sinterização e um coeficiente de dilatação mais próximo dos eletrólitos de YSZ.

Outro material utilizado como cátodo é o $LaCoO_3$ sendo dopado com Sr ou Ca , na posição do La , desta forma é possível aumentar a condutividade elétrica, contudo as temperaturas mais elevadas é menos estável à redução tende a reagir com os eletrólitos de YSZ [34].

1.2. Processamento dos componentes da pilha

No processamento de materiais cerâmicos tradicionais ou mais avançados, para os componentes das SOFC, é preciso conhecer as técnicas, no que diz respeito à preparação de substratos e deposição das camadas em forma de filmes com espessuras micrométricas [35-37].

As técnicas de processamento para a preparação dos substratos e a sua deposição de camadas micrométricas de componentes cerâmicos dependem do projeto da SOFC que se pretende desenvolver, por norma contêm espessuras que rondam de 50 a 1000 μm . [28, 38]

Cada técnica de processamento possui as suas desvantagens e vantagens, sendo por norma utilizadas consoante o seu custo e disponibilidade de utilização. São várias as técnicas de processamento de pilhas de combustível que têm sido estudadas, desenvolvidas e otimizadas ao longo das ultimas décadas, nomeadamente *Tape Casting*, *Slip Casting*, *Gel Casting*, extrusão (Ver Tabela 1.2), *Sol-Gel*, *Spin Coating*, *Screen-Printing*, entre outras. [39].

O processamento de filmes finos de materiais cerâmicos divide-se em três categorias: deposição em fase de vapor, deposição em partículas e deposição em fase líquida, nas quais se encontram as subcategorias como apresentado na Figura 1.3 [40-42].

Tabela 1.2: técnicas de processamento de ânodos para as SOFC.

Planar SOFC	<u>Tape Casting</u> : é adequado para o fabrico do substrato suportado pelo ânodo poroso. O ânodo tem cerca de 1-2 mm.
	<u>Gel Casting</u> : é um método de baixo custo, com boa homogeneidade e uma elevada resistência. Consiste na dispersão de uma suspensão cerâmica com um monómero, que polimeriza por ação de um catalisador. Após tratamento térmico a eliminação do polímero cria a porosidade desejada no ânodo.
Tubular SOFC	<u>Extrusão</u> : Neste processo os pós dos precursores são misturados com orgânicos ligantes (ex.: metil-celulose, álcool polivinílico, etc.) dispersos em água. A mistura passa através de um molde (fieira) por ação de uma pressão.
	<u>Slip Casting</u> : é utilizado a nível laboratorial para o fabrico de ânodos micro-tubulares. Inicialmente é fabricado um molde de gesso com uma cavidade em forma de tubo, de seguida a suspensão é entornado na cavidade porosa. Depois de seca a amostra separa-se do tubo, podendo ser facilmente removida.

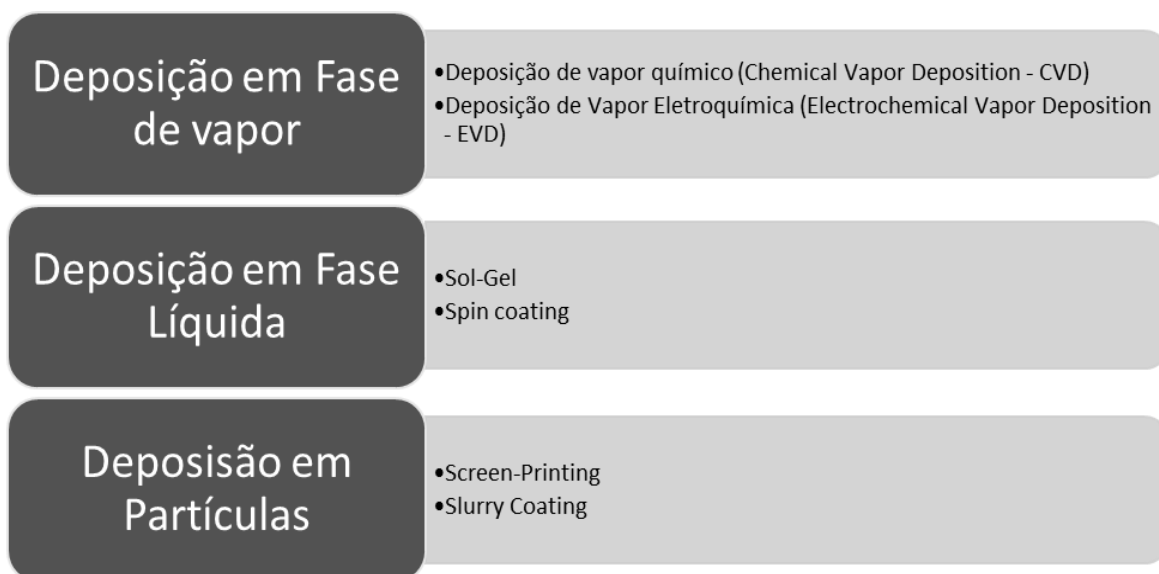


Figura 1.3: Diferentes tipos de processamento de filmes finos [40-42].

A categoria mais relevante para o desenvolvimento deste trabalho é a deposição em fase líquida, uma vez que em comparação com as outras categorias, apresenta vantagens no processamento de camadas finas, nomeadamente ao nível da homogeneidade de composição, custo e facilidade de implementação. A desvantagem deste processo é a tensão induzida durante a secagem, podendo resultar em fissuras ou poros. Contudo uma forma muitas vezes utilizada para contornar este problema é o processo de multi-revestimento, ou seja deposições sucessivas, uma vez que repara as fissuras após cada deposição.

No enquadramento deste trabalho, o método de deposição de fase líquida utilizado foi o *spin coating*. Este consiste na deposição de uma suspensão do material a depositar com uma concentração de sólidos que pode variar de 10-40% [43-46] num substrato em rotação a velocidade controlada que pode atingir os vários milhares de rotações por minuto, dependendo da disponibilidade de equipamento [42, 47, 48].

1.3. Enquadramento e objetivos

Apesar de ainda existirem algumas limitações tecnológicas, as pilhas de combustível de óxidos sólidos continuam a ter um grande potencial como forma de conversão de energia a curto/médio prazo. Neste sentido, e atendendo aos requisitos de cada um dos seus componentes, a necessidade de ânodos porosos com o maior número de contactos entre o ânodo e o eletrólito (para garantir o acesso do combustível e área de reação eletroquímica) é ainda um tópico onde existe uma considerável margem de evolução. No entanto, existem dificuldades no processamento de componentes em série com elevada estabilidade mecânica, etc.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo preparar matrizes celulares de ZrO_2-8Y (ânodo) para posterior deposição de uma camada densa com elevada densidade (eletrólito) recorrendo a estratégias de emulsificação de parafina em suspensões cerâmicas, (ânodo) e deposição da camada densa por *spin coating*. Neste ponto foram realizadas três amostras, sendo elas, uma densa (D) (amostra padrão), uma amostra porosa (P) e outra porosa-densa-porosa (PDP), sendo pré sinterizadas a 1100°C (para que o corpo ganhe resistência para a deposição da camada densa) e uma posterior sinterização a 1450 °C (serve para o corpo ficar mais consolidado). No que diz respeito á camada densa, foram utilizados dois ligantes, o zuzoplast e o CMC, obtendo-se uns maus resultados com o uso do zuzoplast e uma melhoria significativa com o uso do CMC.

Esta dissertação também tem como objetivo a obtenção do ânodo compósito de $Ni-YSZ$, sendo necessário verificar se contem as propriedades desejadas e se contribui para a condutividade do material, contendo um tratamento térmico a 1500 °C.

O sucesso da metodologia utilizada foi avaliado por técnicas de espectroscopia de impedância (EI), microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e difração de raios-X (DRX).

2. Metodologias experimentais

Os procedimentos experimentais descritos neste capítulo estão agrupados em quatro grupos: i) preparação dos materiais celulares de YSZ; ii) preparação dos materiais multicamada; iii) preparação dos compósitos de níquel e; iv) caracterização de materiais utilizando microscopia eletrônica de varrimento (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de impedâncias, (EI).

As técnicas/procedimentos utilizados serão descritos de forma sucinta destacando-se principalmente as características técnicas dos equipamentos utilizados, as condições de utilização e aspetos relacionados com a preparação de amostras.

2.1. Preparação dos materiais celulares de YSZ

A literatura relevante possui diversas metodologias de preparação de emulsões de alumina, aluminosilicates hidratados, etc. onde são estudadas a influência de parâmetros como a velocidade/tempo de emulsificação e o teor de sólidos da fase contínua (suspensão) [49-51]. Contudo, não foi encontrado nenhum estudo relativo à preparação e consolidação das emulsões de YSZ. Por este motivo, a estratégia utilizada na preparação dos materiais celulares de YSZ baseou-se na metodologia recentemente proposta por Vitorino e seus co-autores [45, 52-54], ou seja, na emulsificação de uma parafina previamente fundida numa suspensão cerâmica com elevado teor de sólidos.

A suspensão aquosa de YSZ (Tosoh-Zirconia TZ-8Y Z803541P) foi preparada com 50% (v/v) em sólidos com um agitador IKA T25 Digital Ultra-Turrax, a uma velocidade de rotação de 16000 rpm durante 1 h, estabilizada com Dolapix PC-67 (10%(v/v)) até uma viscosidade de 500-600 cP (0,5-0,6 Pa s), medida com um viscosímetro de Brookfield Sheen ERV8.

Para preparar as emulsões cerâmicas de YSZ adiciona-se a suspensão (fase contínua) previamente preparada à parafina, (Merck 1.07337.2500), ponto de fusão de 58 °C (fase dispersa), fundida a 80 °C, numa proporção volumétrica parafina/suspensão de 1,5. A emulsificação foi promovida a temperatura controlada (80 °C) por agitação mecânica durante 30 minutos a 16000 rpm utilizando um agitador IKA T25 Digital Ultra-

Turrax. A emulsão foi estabilizada com 6 % (v/v), (relativo ao volume de emulsão) de surfatante dodecil sulfato de sódio (Sigma-Aldrich L6026), tendo sido ainda adicionado e 5 % de colagénio (m/m) (Oxoid P0006) relativo à quantidade de água presente na suspensão. Note-se que o colagénio tem uma ação de elevada importância no processo, uma vez que permite a gelificação e consequente estabilização da fase continua após a o arrefecimento da emulsão até à temperatura ambiente. Como durante a emulsificação a fase dispersa está fundida, o arrefecimento da emulsão e consequente solidificação da parafina permite a consolidação/estabilização desta fase.

Nas primeiras 24-30 horas as emulsões foram secas à temperatura ambiente para promover a solidificação das gotas de parafina (evitando a coalescência de gotas durante o processo de secagem) e para induzir a gelatinização da suspensão de YSZ, seguindo-se um período de secagem de 3 dias a 50 °C, Figura 2.1.

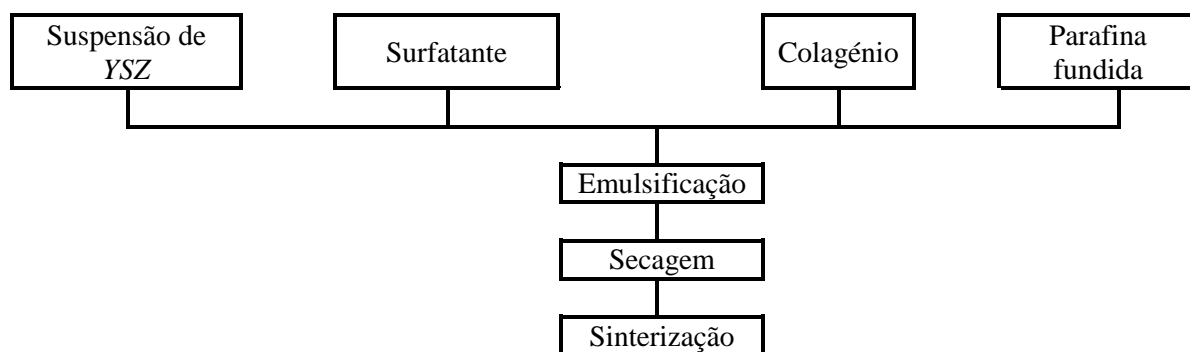


Figura 2.1: Esquema de preparação das matrizes celulares de YSZ.

A sinterização da emulsão deu-se num forno *Termolab* com controlador *Shimaden FP21*. O ciclo térmico utilizado nesta etapa foi o seguinte, as amostras foram aquecidas lentamente até aos 200 °C, com uma velocidade de 2 °C min⁻¹, seguido de um patamar de 3 h para promover a eliminação lenta da fase orgânica. De seguida manteve-se a velocidade de 2 °C min⁻¹ até aos 500 °C de forma a garantir a eliminação total e lenta da parafina existente na amostra. Após esta etapa a sinterização prossegue a 5 °C min⁻¹ até á temperatura de sinterização (1450 °C) onde são mantidas durante 2 h e arrefecidas a 5 °C min⁻¹ até à temperatura ambiente, ver Figura 2.2.

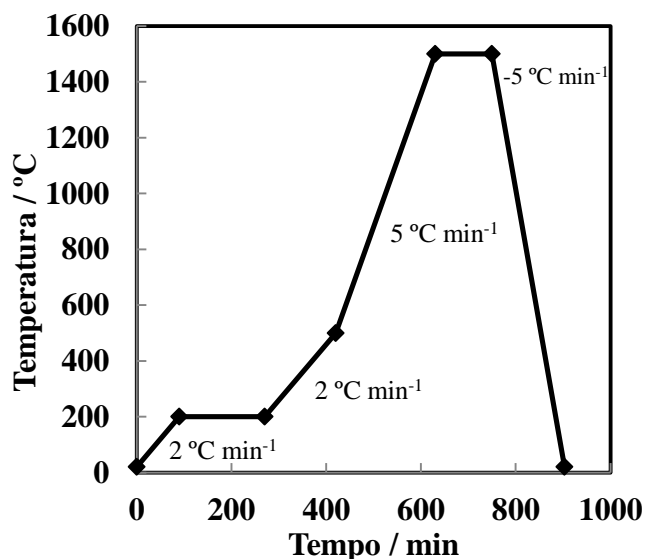


Figura 2.2: Ciclo térmico utilizado na consolidação das matrizes celulares.

2.2. Preparação dos materiais multicamada

A deposição da camada densa foi efetuada por *spin coating*. Este processo consiste na preparação de suspensões estabilizadas de YSZ, contendo 50% (V/V) em sólidos, e 10-20% (v/v) de aditivos (CMC-Carbo-metil-celulose e zuzoplast).

Após a preparação da emulsão, esta é mantida 48 h em repouso para ação dos aditivos, sendo posteriormente utilizada para a etapa de *spin coating*. Nesta etapa a suspensão foi aplicada no centro do substrato com um conta-gotas, estando a rotação a 2000 rpm durante 60 s, sendo possível formar uma camada fina e uniforme por ação da força centrífuga. Após a deposição, o conjunto (substrato poroso + camada densa de YSZ) foi seco à temperatura ambiente, sendo posteriormente submetido a um segundo ciclo nas mesmas condições de deposição

2.3. Compósitos de Níquel

Os ânodos à base de compósitos de níquel e YSZ têm disso amplamente estudados nos últimos anos. No entanto, os ânodos de YSZ celular funcionalizados com níquel não foram ainda preparados e caracterizados. Assim, os conjuntos, substrato poroso com camada densa, foram impregnados por imersão, usando vácuo (substrato poroso) com uma

solução de nitrato de níquel hexahidratado (Nickel (II) Nitrate Hexa-Hydrate, Sigma-Aldrich L6026) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, seguido de secagem numa estufa (Mettler) a 110°C . Este processo foi repetido 3 vezes. Após secagem as amostras foram tratadas termicamente a 1500°C , num forno elétrico Termolab com controlador Shimaden FP21, para eliminar os grupos nitrato NO_3^- , ficando a matriz porosa impregnada com óxido de níquel, NiO , que é posteriormente reduzido *in situ* a níquel metálico (Ni) num forno de atmosfera controlada (Termolab com controlador Eurotherm 2416 a 1000°C atmosfera de N_2/H_2 (90/10%), ou seja $p\text{O}_2 \sim 10^{-14} \text{ atm}$.

2.4. Caracterização de materiais

2.4.1 Microestrutural – Microscopia eletrónica de varrimento

A caracterização microestrutural dos compósitos foi realizada num microscópio eletrónico de varrimento, (MEV) utilizando um SEM-Hitachi SU1510. A observação microestrutural faz amostras celulares (sem e com camada densa, e antes/após da impregnação com níquel) foi feita sobre a superfície da fratura. Relativamente à avaliação da integridade da camada densa, foi feita sobre a superfície de deposição. As amostras foram coladas num suporte de alumínio utilizando cola de carbono (Leit C Conducting Carbon Cement G3300 Agar scientific) e depositadas com carbono, utilizando o depositador (Quorum Q150R).

2.4.2 Estrutural – Difração de raios-X

A difração de Raios-X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, sendo aplicada em várias áreas da engenharia (ex.: metalúrgica, química, etc.) e na ciência de materiais.

Esta técnica é a mais indicada para determinar as fases cristalinas presentes nos materiais cerâmicos, isto é possível porque na maior parte dos cristais, os átomos encontram-se ordenados em planos cristalinos, estando separados entre si na mesma ordem de grandeza que os comprimentos de onda dos raios-X, ou seja da ordem dos 10^{-10} m . No enquadramento deste trabalho foi utilizado um difratómetro Bruker D8 Advance DaVinci

com 2θ a variar de 10 a 90°, com uma variação de 0.02° e um tempo por passo de 0.5 s. Os padrões de difração foram analisados usando o ICDD (“International Centre of Diffraction Data”), utilizando o *software* EVA (Bruker).

2.4.3 Elétrica e Eletroquímica – Espectroscopia de impedâncias

Esta técnica tem sido muito utilizada na caracterização elétrica de materiais, sendo aplicada em diversas áreas da engenharia, como é o exemplo dos cerâmicos para sensores resistivos de oxigênio, membranas eletroquímicas, materiais de eletrodo para pilhas de combustível, etc. [55].

A condutividade elétrica dos cerâmicos à base de óxidos depende das suas características, como por exemplo, da pureza do material, da sua homogeneidade microestrutural, tamanho dos grãos, entre outros. As medidas realizadas em corrente contínua apenas fornecem o valor da condutividade total, desta forma não se obtém informações separadas do grão, da fronteira e interfaces com eletrodos. De forma a ultrapassar estas limitações as medidas de impedância são realizadas em corrente alternada (ac), sendo a sua representação num plano complexo [56].

Para a medição de espectroscopia de impedância, os materiais são sujeitos a um potencial de excitação sinusoidal de baixa amplitude. A corrente aplicada nos materiais é expressa em função do tempo por:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad \text{Eq.(2.1)}$$

onde $E(t)$ é o potencial em função do tempo, E_0 representa a amplitude do sinal e ω é a frequência angular, dada por:

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Eq.(2.2)}$$

sendo f , a frequência linear (Hz).

A resposta obtida pelo material $I(t)$ é desfasada de uma constante, (φ) assumindo uma nova amplitude, de acordo com a seguinte equação:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq.(2.3)}$$

Posto isto, recorre-se ao plano complexo de forma a representar os resultados obtidos pela espectroscopia de impedâncias. Contudo é necessário recorrer à Lei de Euler, para converter a função sinusoidal em exponencial.

$$e^{ir} = \cos(r) + i \sin(r) \quad \text{Eq.(2.4)}$$

onde i representa o número imaginário e r o número real.

A relação de Euler permite reescrever o potencial aplicado, $E(t)$ e a corrente que atravessa o material, $I(t)$, que combinados representam a impedância complexa, Z^* , dado que $Z^* = \frac{E(t)}{I(t)}$.

$$E(t) = E_0 \exp(i\omega t) \quad \text{Eq.(2.5)}$$

$$I(t) = I_0 \exp(i\omega t - \varphi) \quad \text{Eq.(2.6)}$$

$$Z^* = Z_0 (\cos \varphi - i \sin \varphi) \quad \text{Eq.(2.7)}$$

ou recorrendo a coordenadas polares:

$$Z^* = Z' - i Z'' \quad \text{Eq.(2.8)}$$

Onde $Z' = |Z| \cos \varphi$ e $Z'' = |Z| \sin \varphi$, contendo um ângulo de fase, φ , dado por:

$$\varphi = \arctg\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \text{ e } |Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}.$$

Uma vez que existem várias representações possíveis para os resultados de espectroscopia de impedâncias [55], no âmbito deste trabalho foi adotada a representação de Nyquist (Z' vs Z''), Figura 2.3

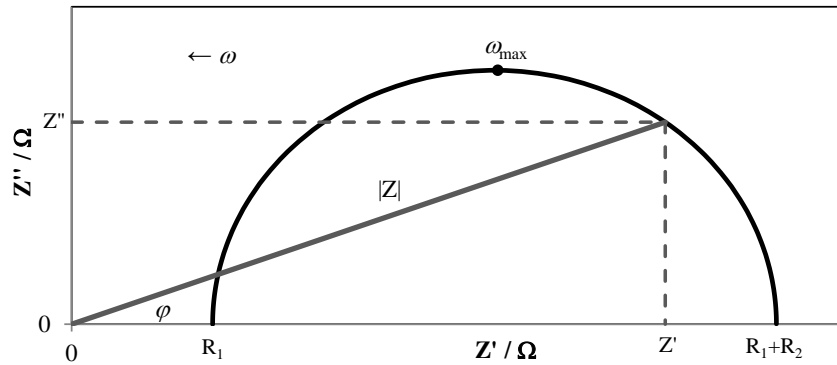


Figura 2.3: Representação de Nyquist, Z' vs Z''

A dificuldade associada às medidas de espectroscopia de impedâncias é a interpretação dos resultados obtidos. A resposta de um determinado sistema em estudo é em função da frequência da corrente *ac* aplicada e a sua interpretação deve conduzir à decomposição das respostas elétricas associadas às características microestruturais do sistema em estudo. Devido a isto, o tratamento de dados é tipicamente efetuado com recurso a circuitos equivalentes, devendo estes ser coerentes com os processos físicos presentes no sistema.

Análise por circuitos equivalentes

Os processos de condução dos materiais, de uma forma geral, caracterizam-se por um conjunto de processos resistivos e capacitivos, podendo os processos de transporte serem descritos por um circuito composto por uma resistência e um condensador em paralelo, designado por (RQ), segundo o CDC (*Circuit Description Code*) proposto por Boukamp [57], Figura 2.4. A impedância total de um determinado processo com um elemento resistivo ($Z_R = R_e$) e um capacitivo ($Z_c = (i \omega C)^{-1}$), é dada por:

$$Z(\omega) = \frac{\frac{1}{R_e}}{\frac{1}{R_e^2} + (\omega C)^2} - \frac{i \omega C}{\frac{1}{R_e^2} + (i \omega C)^2} \quad \text{Eq.(2.9)}$$

O circuito RC descrito na equação (2.9) encontra-se representado na Figura 2.4. Cada ponto do semicírculo corresponde a uma determinada frequência do potencial de excitação, é importante referir a importância de se trabalhar numa vasta gama de frequências, de forma a deconvulsionar os contributos de cada processo de transporte.

Na prática, o transporte de carga dos materiais é resultado de um conjunto de processos de transporte em série não dependendo só do tipo de material, mas também das suas características microestruturais. Do ponto de vista do circuito elétrico equivalente, é usado muitas vezes circuitos com vários elementos RC em série, Figura 2.4. É de referir que matematicamente, existem diferentes circuitos equivalentes capazes de se ajustar a um determinado espectro de impedâncias. Posto isto, é importante destacar que a seleção do circuito de ajuste num determinado espectro deve ter em conta o conhecimento físico dos processos de transporte que ocorrem no material, para que o circuito escolhido seja adequado ao ajuste.

Do ponto de vista experimental, o uso de circuitos equivalentes compostos por componentes ideais, nem sempre descreve de forma adequada um dado sistema físico, uma vez que muitas vezes os diagramas de Nyquist mostram arcos abatidos em vez de semicírculos perfeitos. Estes casos podem ser resultantes de uma gama de frequências de relaxação ou a eventuais processos de difusão presentes no material. Para resolver o problema de ajuste matemático e para se obter os valores da resistência e da capacidade de cada um dos processos é necessário ter em consideração um novo elemento, designado por “elemento de fase constante”, EFC. Figura 2.4, cuja impedância Z_{EFC} , é dada por:

$$Z_{EFC} = \frac{1}{Q(i \omega)^n} \quad \text{Eq.(2.10)}$$

Onde Q é uma “pseudocapacidade” independente da frequência, e n um parâmetro que varia entre 0 e 1. Quando $n=0$, o EFC representa uma resistência ideal, quando $n=1$,

um condensador ideal e um Warburg quando $n = 0,5$, que fisicamente traduz uma reação controlada pelo transporte de matéria [58]. A capacidade de um processo não ideal (descrito matematicamente por um EFC) pode ser calculada através da seguinte equação:

$$C = \frac{(Q R)^{\frac{1}{n}}}{R} \quad \text{Eq.(2.11)}$$

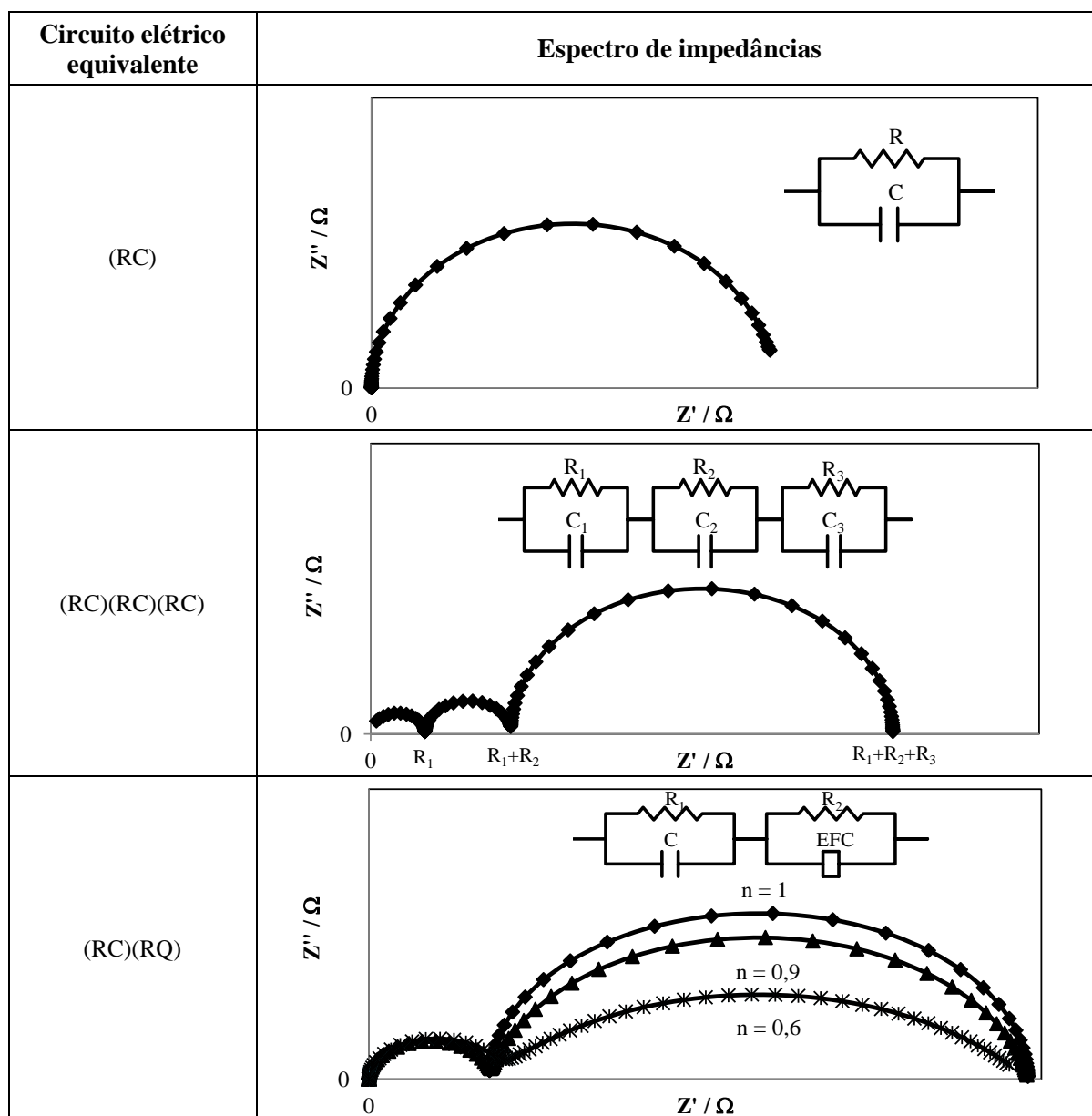


Figura 2.4: Espectros de impedâncias de circuitos (RC), (RC)(RC)(RC) e (RC)(RQ).

Atendendo à variedade de espectros de impedância obtidos, os circuitos equivalentes utilizados no ajuste dos resultados não foram sempre os mesmos, tendo sido escolhidos com base no conhecimento físico do processo de transporte no material. Os ajustes numéricos aos resultados experimentais obtidos foram realizados utilizando regressão não linear multivariável pelo método Levenberg Marquardt na aplicação informática ISA – Impedance Spectroscopy Analysis, disponível em <http://uidm.estg.ipvc.pt/isa/index.php> [59].

3. Resultados

3.1. Processamento de materiais

3.1.1 Materiais celulares

Há diferenças associadas à preparação de suspensões emulsificadas, nomeadamente quanto à dispersão das fases orgânica e aquosa. Neste enquadramento a Figura 3.1A é um exemplo de uma tentativa falhada de preparação de uma suspensão emulsificada. A microestrutura em causa mostra que houve uma clara falta de dispersão das fases, o que conduziu a uma aglomeração da fase aquosa com consequente segregação da fase orgânica. Uma das causas para este acontecimento é a velocidade de agitação insuficiente, tempo de emulsificação desajustado. No caso da Figura 3.1A, o insucesso da emulsificação deveu-se à viscosidade demasiado elevada da fase aquosa que dificultou a dispersão das fases. Ajustando a viscosidade, a dispersão torna-se mais fácil, tal como prova a microestrutura apresentada na Figura 3.1B. É de referir que as características microestruturais são idênticas às obtidas com suspensões emulsificadas de Al_2O_3 [45, 60], tendo em conta que a Figura 3.1B foi obtida sobre a amostra antes da sinterização, mas após secagem e remoção da fase orgânica (tratamento térmico 2 h a 400 °C).

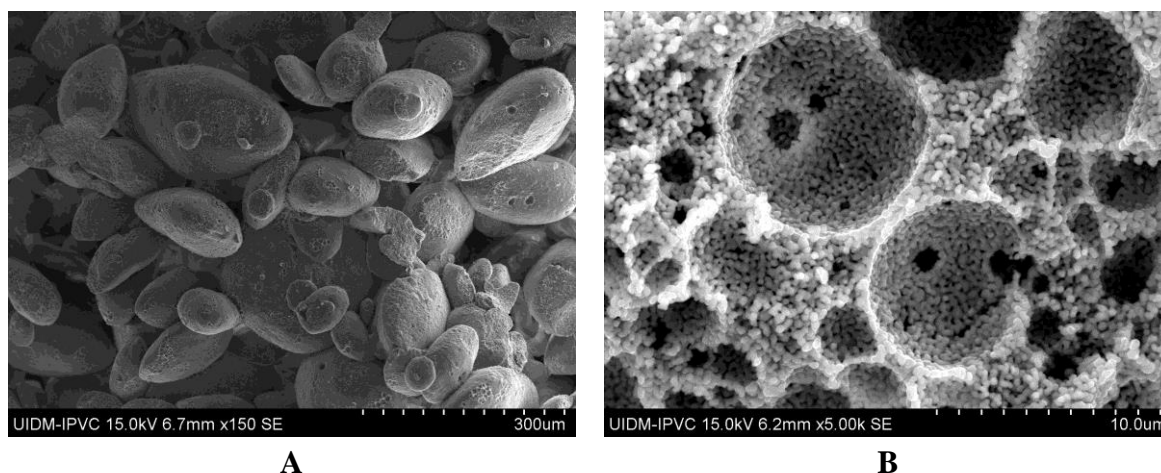


Figura 3.1: Micrografias obtidas por MEV de suspensões emulsificadas de YSZ.

A Figura 3.2A e B mostra detalhes microestruturais dos celulares de YSZ após sinterização a 1100 °C. Note-se que as cavidades celulares estão perfeitamente definidas assim como a ligação entre as células. Para além disso, atendendo à temperatura de sinterização, os corpos celulares não estão perfeitamente consolidados uma vez que os grãos de YSZ têm ligações ténues entre eles, tal como sugere a Figura 3.2B. Neste seguimento, após o processamento dos materiais celulares de YSZ sinterizados a 1450 °C, o padrão de porosidade é semelhante (Figura 3.2A e C), os grãos estão consideravelmente mais consolidados e as ligações entre as células são menores devido à retração sofrida pelo material durante a sinterização Figura 3.2D.

Na Figura 3.2A encontra-se assinalado exemplos de cavidades (linhas a cheio) e as ligações entre células (linhas a tracejado).

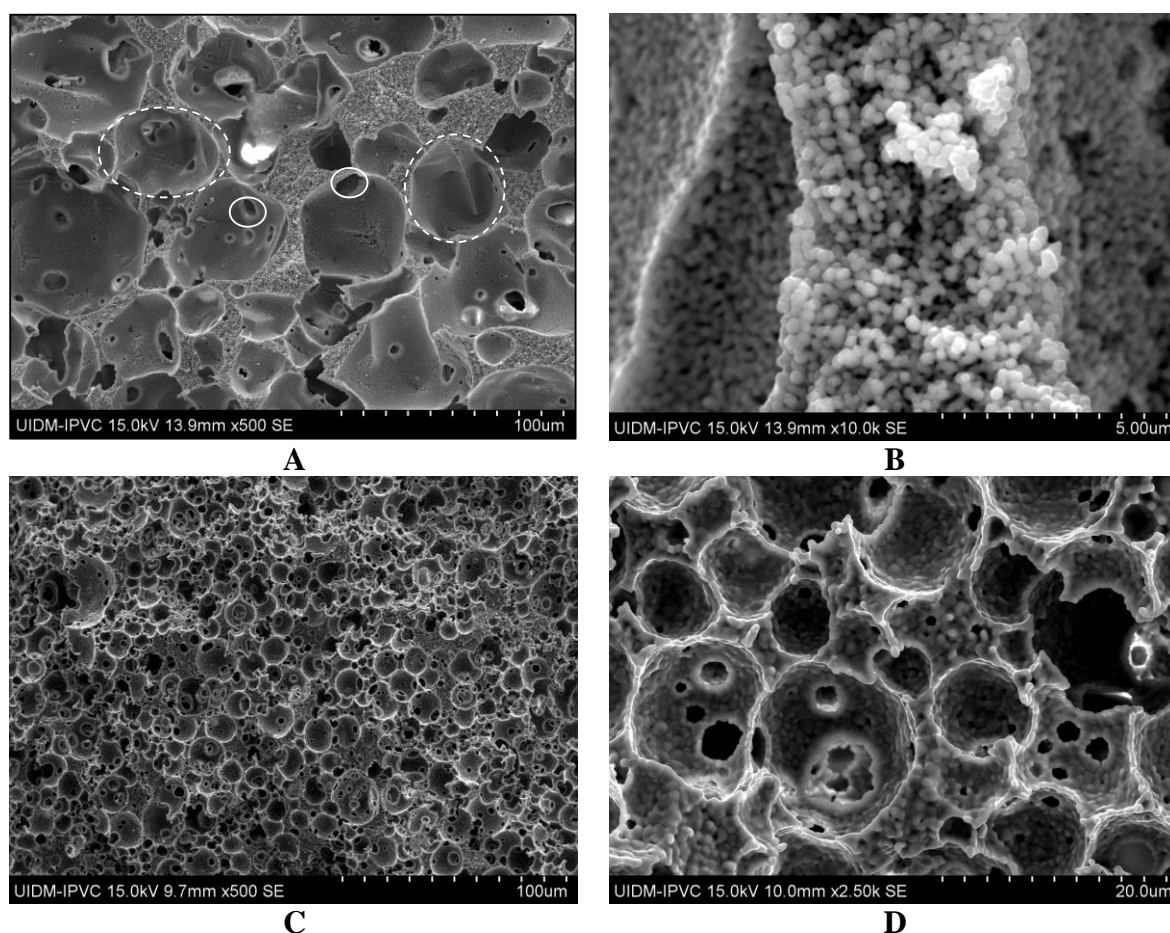


Figura 3.2: Micrografias obtidas por MEV de YSZ sinterizados a 1100 °C (A e B) e a 1450 °C (C e D).

3.1.2 Materiais multicamada

Depois da preparação e consolidação parcial do substrato poroso é depositada a camada densa por *Spin Coating*. Tomando nota que a consolidação parcial é importante para permitir o manuseamento do material sem que este tenha retraído completamente (devido à sinterização), criando-se condições para que a consolidação efetiva do suporte poroso e da camada densa seja feita em conjunto, evitando assim tensões causadas por retrações diferentes entre as camadas.

Na literatura relevante [46, 61, 62] podem ser encontrados diferentes estudos sobre a deposição de camadas por *Spin Coating* usando diferentes ligantes para permitir uma melhor adesão da camada ao substrato e evitar o aparecimento de fissuras de secagem. Neste enquadramento foram utilizados diferentes ligantes em diferentes concentrações para depositar a camada densa de YSZ, Tabela 3.1, nas condições de deposição descritas no Capítulo 2. As amostras com a designação PD referem-se a uma associação em série de um suporte poroso onde foi depositada uma camada densa (PD). No mesmo sentido, a designação PDP refere-se a amostras PD onde foi colocado um novo suporte poroso sobre a camada densa.

Tabela 3.1: Amostras sinterizadas a 1100 °C, seguido da aplicação da camada por *Spin Coating* (suspensão de YSZ 30%v/v). PD: Poroso-Denso, PDP: Poroso-Denso-Poroso.

<i>Amostra</i>	<i>Ligante</i>	<i>%(v/v) do ligante</i>	<i>T_{sint}, multicamada</i>
PD	Zuzoplast	10%	1100 °C
		20%	
	CMC	10%	
		20%	
		35%	
PDP	CMC	35%	1450 °C

A

Figura 3.3 possui várias microestruturas representativas dos resultados da deposição da camada de YSZ sob substrato poroso, utilizando zuzoplast como ligante. As microestruturas revelam o insucesso desta etapa utilizando o zuzoplast, mostrando no

entanto que existe uma tendência para a melhoria da qualidade da deposição com 20% v/v zuzoplast. A

Figura 3.3A sugere que para além da retração na secagem da camada depositada, a existência de cavidades claramente superiores à média, destacadas a tracejado na

Figura 3.3A (causadas pela incorporação de ar durante a emulsificação), associadas à falta de plasticidade típica da YSZ, favorece o aparecimento de fissuras. Refere-se ainda que a

Figura 3.3C e D mostram a existência de zonas em que o ligante foi mal disperso (destacado com a linha a cheio). Para além da fissuração da camada densa, a

Figura 3.3E e F evidenciam os problemas de adesão entre as camadas.

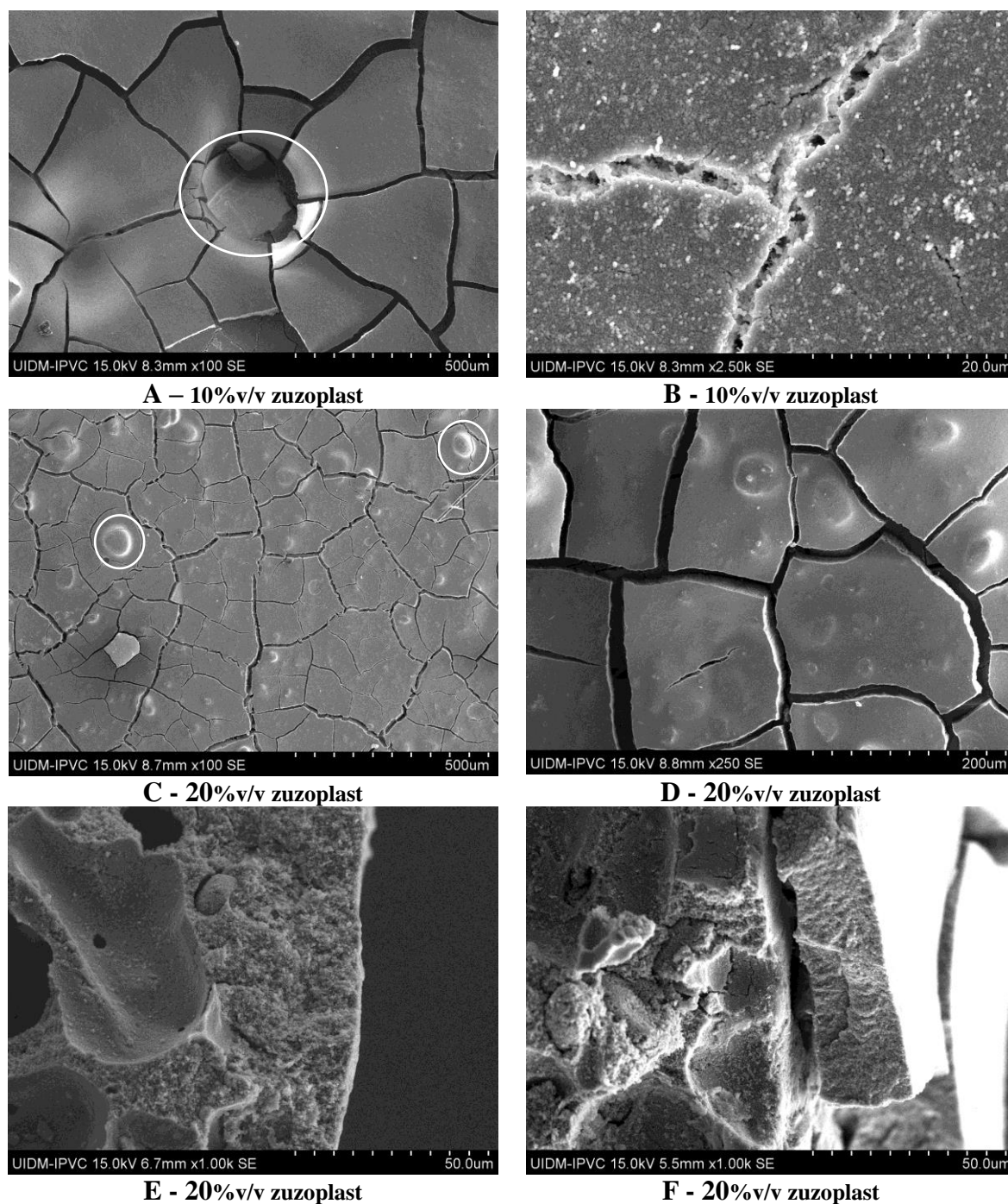


Figura 3.3: Microestruturas de associações multicamada de YSZ. Camada densa depositada sob a forma de suspensão com 30% v/v, e diferentes quantidades de ligante. As microestruturas A a D são vistas de topo, e as E e F vistas em corte.

No seguimento do insucesso da deposição da camada densa utilizando o zuzoplast como ligante, foi testada a utilização de CMC devido ao sucesso deste ligante na indústria cerâmica tradicional, nomeadamente nos coloríficos. A

Figura 3.4 mostra a evolução da qualidade da deposição com o aumento da quantidade de ligante. Inicialmente verificam-se dificuldades na dispersão do ligante (

Figura 3.4A e B). Esta dificuldade foi superada aumentando o tempo de envelhecimento do ligante de 1 h para 1 dia. Esta alteração associada a um novo aumento da quantidade de ligante, Tabela 3.1, melhorou significativamente a qualidade da deposição,

Figura 3.4C e D, conseguindo também eliminar o efeito (sobre a fissuração) de cavidades na superfície do suporte poroso, tal como destacado na

Figura 3.4D. No seguimento do sucesso da etapa de deposição, as características microestruturais da camada densa após sinterização (1450 °C) são típicas dos materiais de YSZ obtidos pelos métodos convencionais de prensagem, etc. [63-65], no que diz respeito ao tamanho médio de grão usualmente abaixo de 10 μm [66]. Para além da eliminação das fissuras, a adesão entre as camadas foi também bem-sucedida utilizando CMC como ligante, tal como mostra a

Figura 3.4F.

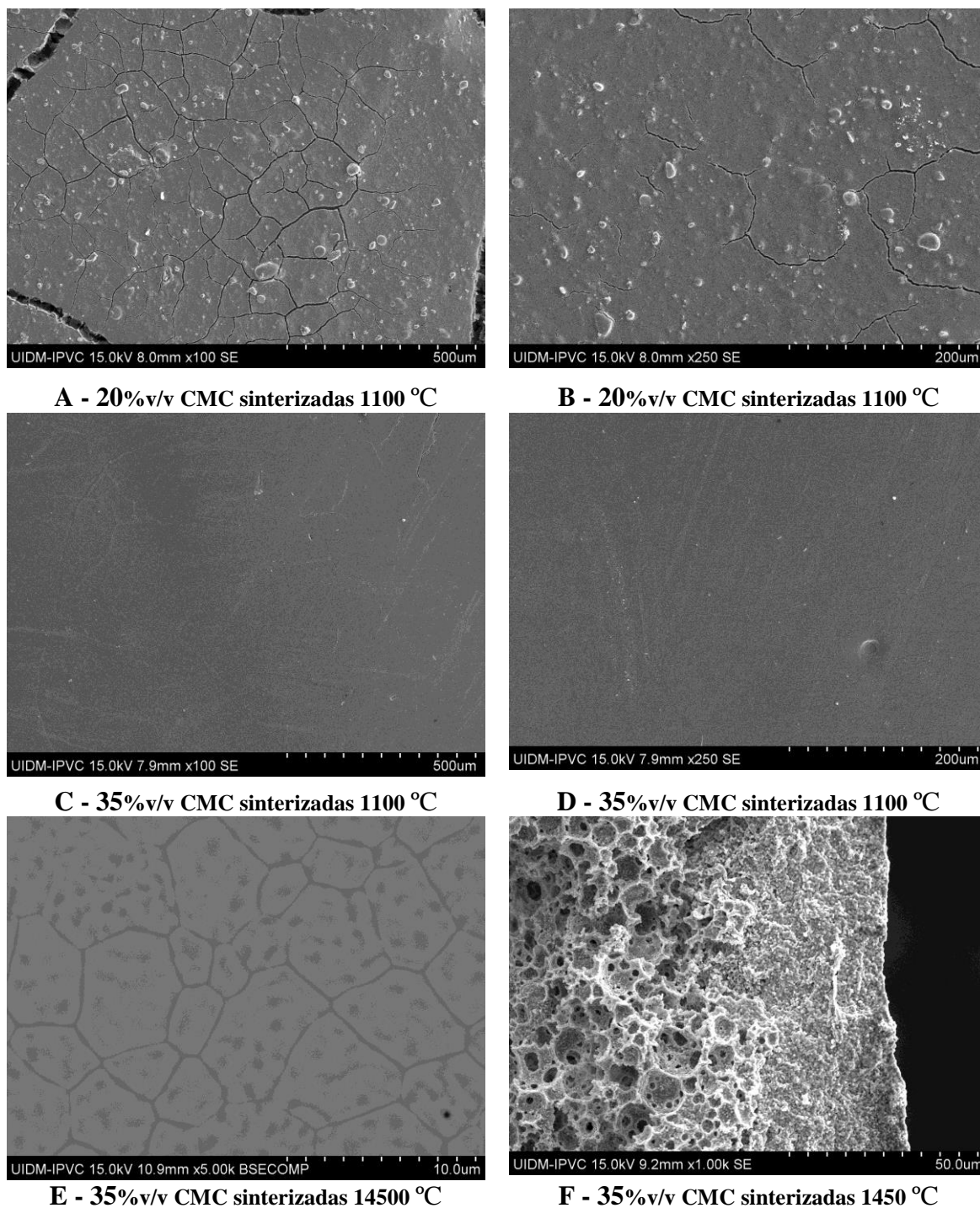


Figura 3.4: Microestruturas de associações de YSZ. Camada densa depositada sob a forma de suspensão com 30% v/v, e diferentes quantidades de ligante.

3.2. Caracterização elétrica

A caracterização elétrica, foi levada a cabo num forno de atmosfera controlada entre 1000 e 300 °C em intervalos de 20 °C, usando a técnica de espectroscopia de impedância realizada através de um analisador de impedâncias HP Hewlett Packard 4284A Precision, numa gama de frequência de 20 Hz a 1 MHz e um utilizando um sinal de corrente alternada de 100 mV.

Como a YSZ é um condutor iónico, a dependência da sua condutividade elétrica com a temperatura pode ser calculada pela seguinte lei de Arrhenius:

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T} \right) e^{\left(\frac{-Ea}{RT} \right)} \quad \text{Eq.(3.1)}$$

Sendo R a constante dos gases perfeitos (R=8,314 J/mol.K), T a temperatura absoluta, σ a condutividade elétrica e σ_0 uma constante pré-exponencial.

A Eq.(3.1) após linearização fica:

$$\ln(\sigma T) = \ln(\sigma_0) - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Eq.(3.2)}$$

Assim, representando $\ln(\sigma T)$ em função de $1/T$, é possível calcular a energia de ativação.

3.2.1 Caracterização Elétrica em condições oxidantes

Através da Figura 3.5: Representação de Arrhenius das amostras de YSZ sem níquel (A) condutividade total e (B) condutividade da fronteira de grão e volume.

Legenda Figura 3.5: *D fg* – condutividade da fronteira de grão da amostra densa; *D v* – condutividade volúmica da amostra densa; *P fg* – condutividade da fronteira de grão da amostra porosa; *P v* – condutividade volúmica da amostra porosa; *PDP fg* – condutividade da fronteira de grão da amostra PDP; *PDP v* – condutividade volúmica da amostra PDP

A é possível verificar-se que as amostras apresentam valores de condutividade crescentes com a temperatura, o que indica um comportamento típico de materiais cuja condução é ativada termicamente, como é o caso dos condutores iónicos e dos semicondutores. Pode-se também concluir que o processo/mecanismo de condução é o mesmo, independentemente de o material ser denso, poroso ou uma associação porosa-densa-porosa, uma vez que a energia de ativação é bastante próxima, a julgar pelo declive das representações de Arrhenius apresentadas na Figura 3.5: Representação de Arrhenius das amostras de YSZ sem níquel (A) condutividade total e (B) condutividade da fronteira de grão e volume.

Legenda Figura 3.5: *D fg* – condutividade da fronteira de grão da amostra densa; *D v* – condutividade volúmica da amostra densa; *P fg* – condutividade da fronteira de grão da amostra porosa; *P v* – condutividade volúmica da amostra porosa; *PDP fg* – condutividade da fronteira de grão da amostra PDP; *PDP v* – condutividade volúmica da amostra PDP

A, e tal como se confirma na Tabela 3.2, 1,08 eV, típica dos materiais com mecanismo de condução iónica por lacunas de oxigénio [67]. As diferenças de condutividade entre as amostras deve-se ao efeito da porosidade que afeta negativamente a condutividade.

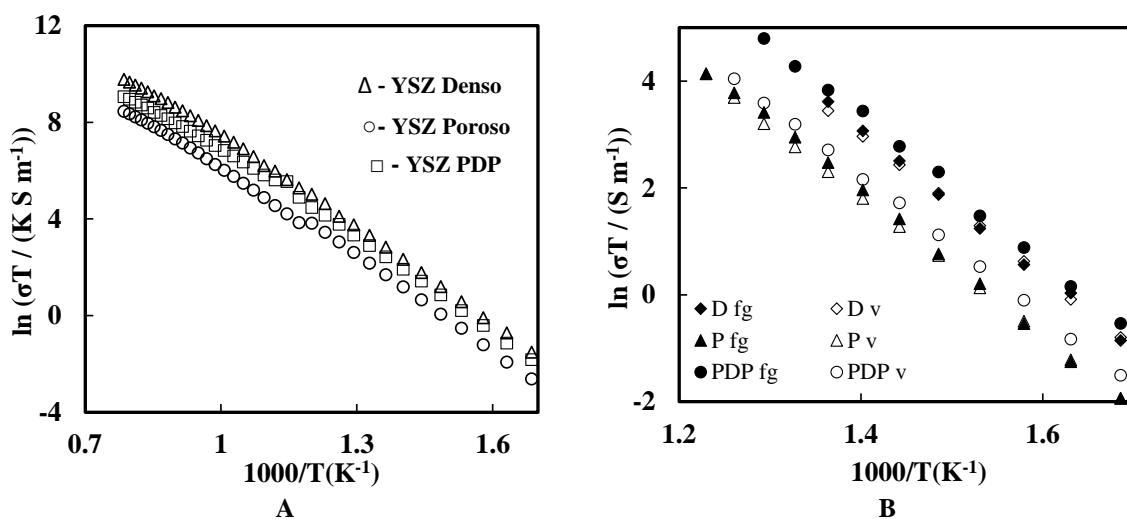


Figura 3.5: Representação de Arrhenius das amostras de YSZ sem níquel (A) condutividade total e (B) condutividade da fronteira de grão e volume.

Legenda Figura 3.5: *D fg* – condutividade da fronteira de grão da amostra densa; *D v* – condutividade volúmica da amostra densa; *P fg* – condutividade da fronteira de grão da amostra porosa; *P v* – condutividade volúmica da amostra porosa; *PDP fg* – condutividade da fronteira de grão da amostra PDP; *PDP v* – condutividade volúmica da amostra PDP

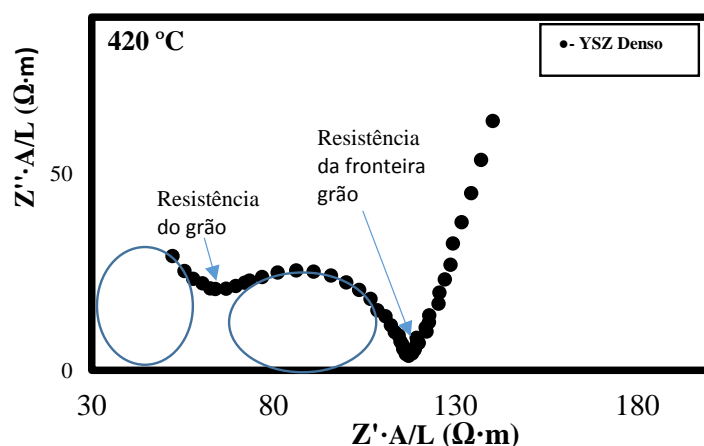
A caracterização elétrica de materiais por espectroscopia de impedância permite, para além para além da condutividade total, determinar o contributo (para a condução) que cada uma dos

dos componentes do material (volume/interior dos grãos e fronteira de grão). A Figura 3.6 mostra alguns espectros de impedância a diferentes temperaturas (420, 600 e 800 °C), onde se vê a evolução da forma dos arcos com a variação da temperatura. Os fenômenos detetados, das frequências mais altas para as mais baixas, são associados a fenômenos de condução em volume (interior dos grãos), fronteira de grão e finalmente a fenômenos de eletrodo. Assim, note-se que às temperaturas mais baixas é possível de-convulsionar a contribuição de cada uma das componentes associadas ao material (volume e fronteira de grão), e assim verificar qual das componentes tem um maior peso para a condutividade total do material e determinar a energia de ativação de cada um dos processos. Assim a Figura 3.5:

Representação de Arrhenius das amostras de YSZ sem níquel (A) condutividade total e (B) condutividade da fronteira de grão e volume.

Legenda Figura 3.5: D_{fg} – condutividade da fronteira de grão da amostra densa; D_v – condutividade volúmica da amostra densa; P_{fg} – condutividade da fronteira de grão da amostra porosa; P_v – condutividade volúmica da amostra porosa; PDP_{fg} – condutividade da fronteira de grão da amostra PDP; PDP_v – condutividade volúmica da amostra PDP

B mostra as representações de Arrhenius relativos aos processos de volume e fronteira de grão, onde os declives obtidos mostram que independentemente de a amostra ser densa ou porosa, os mecanismos de condução mantêm-se inalterados, tal como se comprova pelas energias de ativação apresentadas na Tabela 3.2.



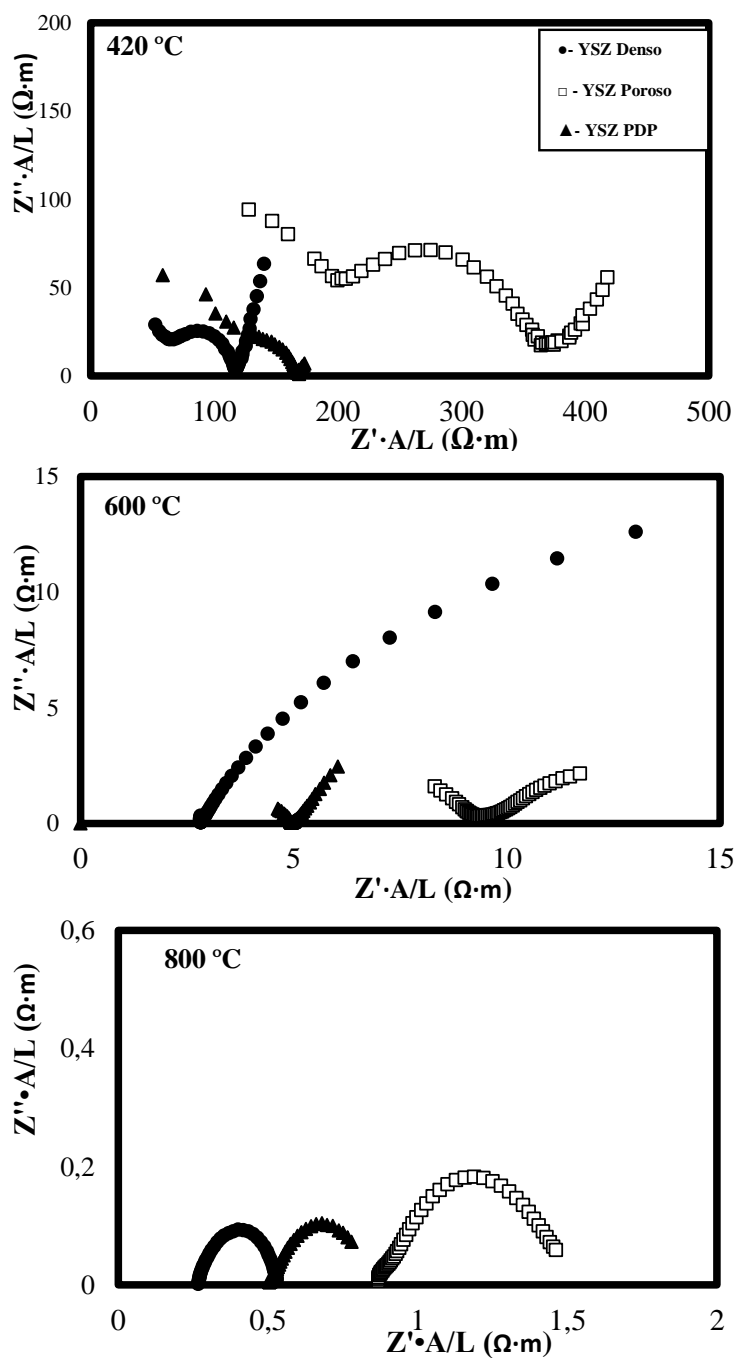


Figura 3.6: Espectros de impedância a 420 °C, 600 °C e 800 °C respectivamente.

Tabela 3.2: Energia de Ativação dos processos de condução em volume, fronteira e total das amostras densas (D), porosas (P) e porosas-densas-porosas (PDP), sem níquel.

<i>Amostra</i>	<i>Localização</i>	<i>E_a (eV)</i>
D	FGrão	1,18
	Volume	1,14
	Total	1,08
P	FGrão	1,16
	Volume	1,14

	Total	1,06
PDP	F_{Grão}	1,17
	Volume	1,12
	Total	1,04

Após a impregnação do suporte poroso com níquel (segundo a metodologia apresentada na secção 2.3), para além de ser fundamental verificar se este está bem disperso, é importante verificar se o material resultante adquire as propriedades desejadas, ou seja a capacidade de ser condutor misto nas condições de funcionamento de uma SOFC. Relativamente à dispersão e ancoragem do níquel na matriz porosa de zircónia, a Figura 3.7 mostra microestruturas de YSZ após a impregnação com níquel onde se verifica o aparecimento de formas maioritariamente esféricas (quando comparadas com amostras sem níquel, Figura 3.2D e Figura 3.4E e F) ao longo das cavidades do corpo poroso associadas à deposição de óxido de níquel formado durante o tratamento térmico a 1500 °C, segundo a reação:

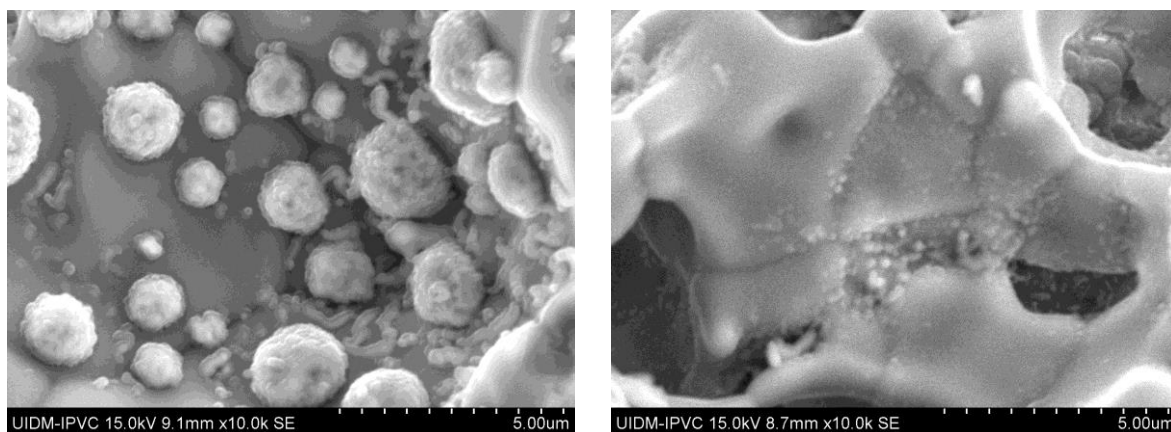
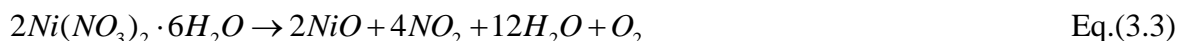


Figura 3.7: Microestruturas de YSZ celular após a impregnação com níquel e tratamento térmico a 1500°C.

O mapa de espectroscopia de dispersão de energia e respetivo espectro apresentados na Figura 3.8, comprovam que as estruturas formadas durante o tratamento térmico são efetivamente de óxido de níquel.

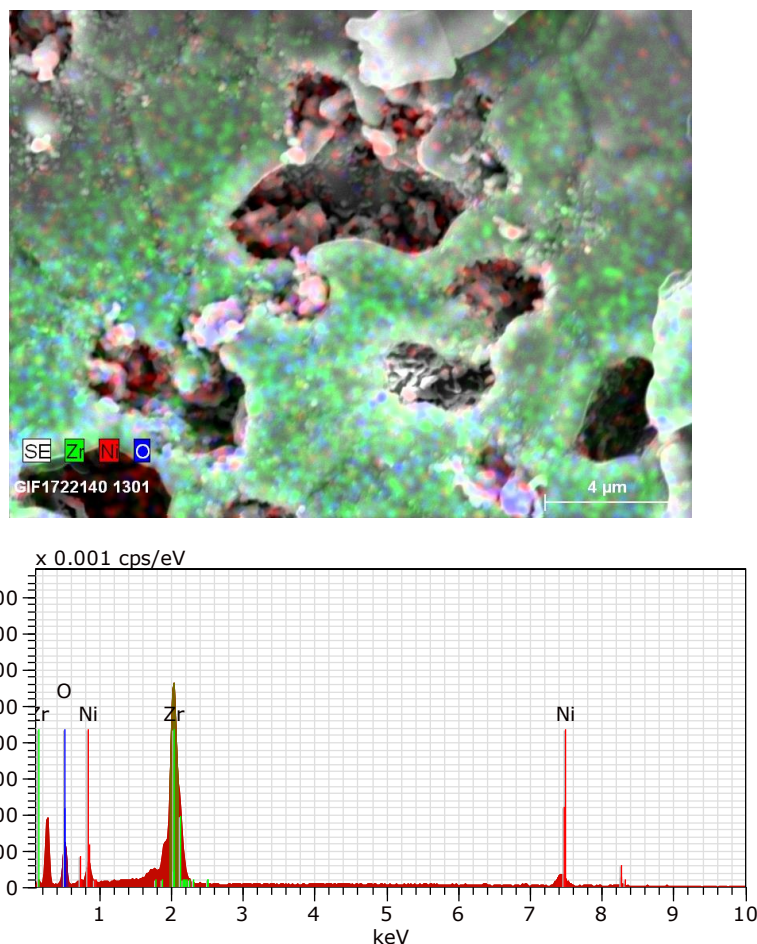


Figura 3.8: Mapa de espectroscopia de dispersão de energias e respetivo espectro de uma amostra de YSZ porosa após a impregnação com níquel.

Do ponto de vista da caracterização elétrica, em condições oxidantes a condutividade total das amostras antes e após a impregnação é praticamente a mesma, o que significa que nas condições em causa o óxido de níquel não tem qualquer contributo para a condução, Figura 3.9A. Apesar de não haver alterações na condutividade total, verifica-se uma alteração no declive da dependência da condutividade das fronteiras com a temperatura, Figura 3.9B, indicando uma alteração da energia de ativação, tal como se comprova na Tabela 3.3, onde a energia de ativação dos processos de fronteira passam de 1,17 eV para 1,33 eV. Esta alteração pode ser justificada pelo aparecimento de uma fase

cristalina indesejada de Ni_2Zr_3 , tal como se prova pelo difratograma apresentado na Figura 3.10.

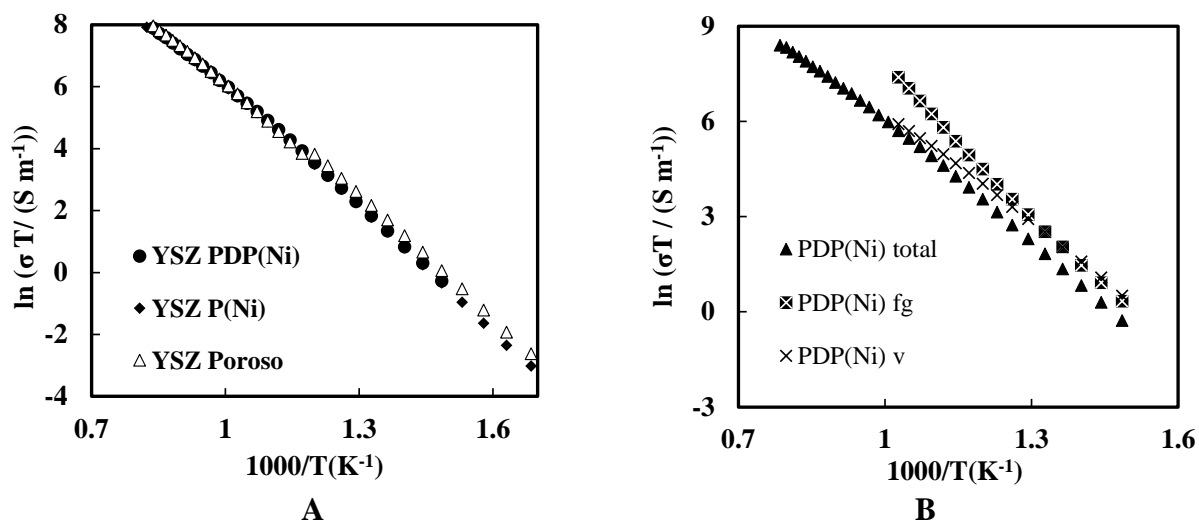


Figura 3.9: Representação de Arrhenius das amostras de YSZ com níquel, em atmosfera oxidante.

Tabela 3.3: Energia de Ativação das amostras estudadas.

<i>Amostra</i>	<i>Localização</i>	<i>E_a (eV)</i>
D	F_{Grão}	1,18
	Volume	1,14
	Total	1,08
P	F_{Grão}	1,16
	Volume	1,14
	Total	1,06
PDP	F_{Grão}	1,17
	Volume	1,12
	Total	1,04
P(Ni)	F_{Grão}	1,19
	Volume	1,15
	Total	1,09
PDP(Ni)	F_{Grão}	1,33
	Volume	1,02
	Total	1,07

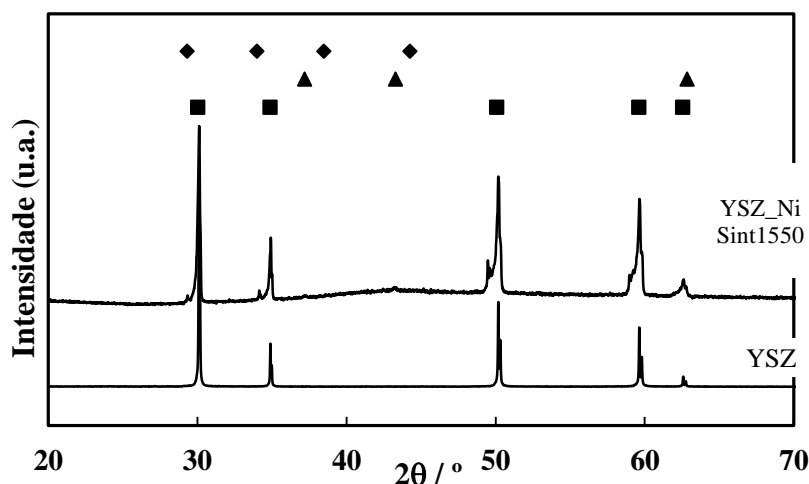


Figura 3.10: Difractograma da amostra de YSZ antes e após a impregnação com níquel. ■ YSZ PDF 01-070-4436, ▲ NiO PDF 00-044-1159 e ◆ Ni₂Zr₃ PDF 00-049-1690.

3.2.2 Caracterização Elétrica em condições redutoras

A Figura 3.11 mostra a evolução da condutividade da amostra YSZ Poroso-Níquel desde condições fortemente redutoras ($pO_2 \sim 10^{-12}$ atm) até condições oxidantes. Note-se que à medida que a pressão parcial de oxigénio aumenta, verifica-se uma diminuição da condutividade total da amostra até se tornar praticamente invariante. Esta variação deve-se à alteração do estado de oxidação do níquel durante o processo de oxidação uma vez que inicialmente a amostra foi colocada a 1000 °C em atmosfera com oxigénio, de seguida foi injetado um caudal de N₂/H₂ até ser atingida uma pressão parcial de oxigénio próxima de 10^{-12} atm, depois deste procedimento o caudal de N₂/H₂ foi fechado, permitindo a entrada de oxigénio. Durante este processo, acompanhou-se a condutividade elétrica do material (ao longo do processo de oxidação) verificando-se uma diminuição da condutividade, o que indica que em condições redutoras (pobres em oxigénio) o material conduz não só pela zircónia, mas também pelo níquel (metálico), e à medida que o níquel metálico é oxidado a óxido de níquel a condutividade elétrica do material diminui, até atingir a condutividade da zircónia. Estes dados confirmam o caráter misto desejado, para um bom desempenho destes materiais como ânodos para as pilhas de combustível.

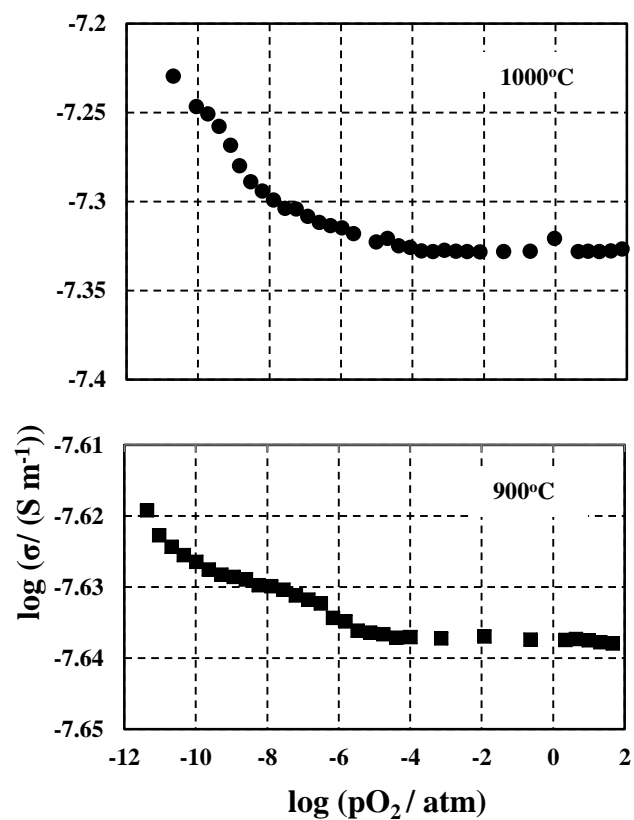


Figura 3.11: Variação da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio da amostra YSZ Poroso-Níquel a 900 e 1000 °C.

4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O método de preparação de corpos cerâmicos celulares à base de YSZ, adaptado da literatura [40, 68, 69], foi bem sucedida, atendendo ao detalhe e definição microestrutural das amostras obtidas. Neste seguimento, após a otimização do procedimento de deposição (spin coating), as condições capazes de evitar/minimizar o aparecimento de fissuras na camada densa são a velocidade de rotação de 2000 rpm durante 30 s, de uma suspensão de YSZ com 30 % (v/v) de sólidos e 35 % de CMC.

A caracterização das multicamadas obtidas mostrou que a camada densa aderiu de forma consistente ao suporte poroso sendo utilizado como ligante o CMC com 35% v/v, com um tempo de envelhecimento de 24 h e sinterizadas a 1450 °C, apesar do aparecimento de fissuras, estas não eram tão significativas como no uso do ligante zuzoplast,

Na caracterização elétrica em condições oxidantes comprovou-se que a energia de ativação era próxima entre as diferentes amostras (1,08 eV), a este fenómeno deve-se o fato de o mecanismo de condução ser o mesmo entre elas (condução iônica por lacunas de oxigénio). Neste ponto, foi possível verificar que mesmo depois da impregnação do níquel a condutividade total das amostras é praticamente a mesma, fazendo com que o óxido de níquel, não contenha nenhuma influência, no que diz respeito ao seu contributo no mecanismo de condução. Apesar disso, foi possível verificar uma alteração na energia de ativação da componente da fronteira de grão da condução (1,17 eV para 1,33 eV), resultante do aparecimento de uma fase cristalina (Ni_2Zr_3).

No que diz respeito à caracterização elétrica em condições redutoras, os dados obtidos confirmaram o caráter misto desejado para o desempenho dos materiais como ânodos para pilhas de combustível, uma vez que, após a redução do níquel a metal, aumentando a pressão parcial de oxigénio a condutividade total da amostra diminuiu significativamente, esta alteração é resultante da mudança de estado de oxidação do níquel de metal para óxido.

Independentemente dos resultados obtidos, muito há ainda a desenvolver no sentido de tornar viável o conceito proposto. Por este motivo, como sugestão para trabalhos futuros propõem-se:

- Alargar as condições de processamento dos suportes porosos de YSZ no sentido de avaliar de que forma é que as suas características microestruturais podem afetar o desempenho da multicamada;
- Caracterizar os suportes porosos do ponto de vista mecânico, ao nível não só da resistência à compressão, flexão e tração, mas também ao nível das propriedades elásticas como o módulo de elasticidade;
- Otimizar o processo de deposição da camada densa no sentido de reduzir a sua espessura ao máximo uma vez que quanto menor a espessura do eletrólito menor a resistência introduzida;
- Ajustar as condições de consolidação/sinterização dos componentes da multicamada de forma melhorar a condutividade total no ânodo e do eletrólitos;
- Verificar se a metodologia utilizada para a incorporação do níquel foi a mais eficiente, ou se eventualmente uma ancoragem por estratégias alternativas como a síntese hidrotermal seria mais vantajoso para o resultado final.
- Determinar o contributo da condução iónica e eletrónica no produto final, e otimizar ambas com base no processamento das multicamadas
- Estudar o comportamento dos materiais em condições de funcionamento da pilha.

Referências

- [1] A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 433-455.
- [2] G. Guerra, B. Chaves, G. Guimarães, L. Fernando, R. Carvalho, *Consumo de Energia Nacional e Mundial de os Perigos de Défice de Energia*, 2007.
- [3] F. Figueiredo, Potencialidades de cátodos compósitos à base de $\text{LaCoO}_3 + \text{ZrO}_2$, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, 1999.
- [4] D. Coll, Materiales nanoestructurado a base de ceria para pilas de combustible: Propiedades de transporte iónico y electrónico, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, 2005.
- [5] R.H. Campanin, L.A.C. Meleiro, R.M.M. Jorge, M.P. Cantao, P.R. Impinnisi, Efficiency evaluation for stationary phosphoric acid fuel cell, *Quimica Nova* 30 (2007) 1523-1528.
- [6] Pillay G., C. C., Report of Electrolity Industries for the YEAR 1995, 1996.
- [7] Portal das Energias Renováveis, Hidrogénio, 2002, p.
<http://www.energiasrenovaveis.com>.
- [8] D. López, Síntesis y caracterización de nuevos conductores iónicos basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, 2006.
- [9] A.A. Amaral, F.F. Matos, J.P. Benedicto, J.S. Boaventura, Eficiência teórica de pilhas a combustível do tipo PaCOS, *Matéria* (Rio de Janeiro) 12 (2007) 54-64.
- [10] P.F. Vandennoosterkamp, A.A. Goorse, L. Blomen, REVIEW OF AN ENERGY AND EXERGY ANALYSIS OF A FUEL-CELL SYSTEM, *Journal of Power Sources* 41 (1993) 239-252.
- [11] J.R. Selman, Y.P. Lin, APPLICATION OF AC-IMPEDANCE IN FUEL-CELL RESEARCH-AND-DEVELOPMENT, *Electrochimica Acta* 38 (1993) 2063-2073.
- [12] N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [13] N.Q. Minh, *Solid State Ionics*, 2004.
- [14] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *Handbook of Solid State Ionics Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [15] S.C. Singhal, *Solid State Ionics*, Elsevier, 2000.
- [16] S.C. Singhal, *Solid State Ionics*, Elsevier, 2002.
- [17] O. Yamamoto, *Electrochim. Acta* 45, 2000.
- [18] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, (2000).
- [19] T. Ivers-Tiffé, A. Weber, D. Herbsttritt, *J.Eur.Ceram.Soc*, 21, (2001).
- [20] J.P. Huijsmans, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 5, (2001).
- [21] M. Dokiya, *Solid State Ionics*, (2002).
- [22] F.C.T.a.J.M.p. grupo, *Fuel Cell Today*, the leading authority on fuel cells, 2001, p.
<http://www.fuelcelltoday.com/>.
- [23] J.M. Andújar, F. Segura, *Fuel Cells: History and updating. A walk along two centuries*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2009.).

- [24] R.A. Rocha, E.N.S. Muccillo, Effect of the calcination temperature and dopant content on the physical properties of ceria-gadolinia prepared by the cation complexation technique, *CERÂMICA* 47 (304), 2001.
- [25] F.D. Z., F.C. Fonseca, E.N.S. Muccillo, R. Muccillo, Ceramic materials for fuel cells, 2004.
- [26] R. Gerhardtanderson, A.S. Nowick, IONIC-CONDUCTIVITY OF CeO_2 WITH TRIVALENT DOPANTS OF DIFFERENT IONIC-RADII, *Solid State Ionics* 5 (1981) 547-550.
- [27] J.A. Kilner, FAST ANION TRANSPORT IN SOLIDS, *Solid State Ionics* 8 (1983) 201-207.
- [28] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai, ELECTRICAL-PROPERTIES OF CERIA-BASED OXIDES AND THEIR APPLICATION TO SOLID OXIDE FUEL-CELLS, *Solid State Ionics* 52 (1992) 165-172.
- [29] M.M. Vieira, J.C. Oliveira, A.L. Shaula, B. Trindade, A. Cavaleiro, Structure and ionic conductivity of reactively sputtered apatite-type lanthanum silicate thin films, *Surface & Coatings Technology* 247 (2014) 14-19.
- [30] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, Designing fast oxide-ion conductors based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, *Nature* 404 (2000) 856-858.
- [31] N.Q. Minh, CERAMIC FUEL-CELLS, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 563-588.
- [32] D.W. Dees, T.D. Claar, T.E. Easler, D.C. Fee, F.C. Mrazek, CONDUCTIVITY OF POROUS $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ CERMETS, *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987) 2141-2146.
- [33] J.A. Kim, C. Lu, W.L. Worrell, J.M. Vohs, G.J. Gorte, *J. Electrochem* (2002).
- [34] Z.P. Shao, S.M. Haile, A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, *Nature* 431 (2004) 170-173.
- [35] D. Beckel, U.P. Muecke, G. Florey, T. Gyger, A. Dubach, A. Infortuna, L.J. Gauckler, LSCF Thin Film Cathodes Deposited by Spray Pyrolysis for Micro-SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells 10 (Sofc-X), Pts 1 and 2* 7 (2007) 1139-1145.
- [36] A.J. Darbandi, H. Hahn, Nanoparticulate cathode thin films with high electrochemical activity for low temperature SOFC applications, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1379-1387.
- [37] D. Beckel, A. Dubach, A.R. Studart, L.J. Gauckler, Spray pyrolysis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ thin film cathodes, *Journal of Electroceramics* 16 (2006) 221-228.
- [38] S.C. Singhal, Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics* 135 (2000) 305-313.
- [39] B.S. Prakash, S.S. Kumar, S.T. Aruna, Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 36 (2014) 149-179.
- [40] M. Chen, B.H. Kim, Q. Xu, B.G. Ahn, D.P. Huang, Fabrication and performance of anode-supported solid oxide fuel cells via slurry spin coating, *Journal of Membrane Science* 360 (2010) 461-468.
- [41] R. Hui, Z. Wang, S. Yick, R. Maric, D. Ghosh, Fabrication of ceramic films for solid oxide fuel cells via slurry spin coating technique, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 840-844.
- [42] Yen-Yu Chen, W.-C.J. Wei (Eds.), Processing and characterization of ultra-thin yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytic films for SOFC, 2006.

- [43] K. Chen, Z. Lu, N. Ai, X. Huang, Y. Zhang, X. Xin, R. Zhu, W. Su, Development of yttria-stabilized zirconia thin films via slurry spin coating for intermediate-to-low temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 436-438.
- [44] J. Wang, Z. Lu, K. Chen, X. Huang, N. Ai, J. Hu, Y. Zhang, W. Su, Study of slurry spin coating technique parameters for the fabrication of anode-supported YSZ Films for SOFCs, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 17-23.
- [45] N. Vitorino, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, Cellular ceramics processed by paraffin emulsified suspensions with collagen consolidation, *Materials Letters* 98 (2013) 120-123.
- [46] X.Y. Xu, C.R. Xia, S.G. Huang, D.K. Peng, YSZ thin films deposited by spin-coating for IT-SOFCs, *Ceramics International* 31 (2005) 1061-1064.
- [47] T. Van Gestel, D. Sebold, H.P. Buchkremer, Processing of 8YSZ and CGO thin film electrolyte layers for intermediate- and low-temperature SOFCs, *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 1505-1515.
- [48] M. Seyednezhad, A. Rajabi, A. Muchtar, M.R. Somalu, Characterization of IT-SOFC non-symmetrical anode sintered through conventional furnace and microwave, *Ceramics International* 41 (2015) 5663-5669.
- [49] H.X. Peng, Z. Fan, J.R.G. Evans, Factors affecting the microstructure of a fine ceramic foam, *Ceramics International* 26 (2000) 887-895.
- [50] S. Barg, E.G. de Moraes, D. Koch, G. Grathwohl, New cellular ceramics from high alkane phase emulsified suspensions (HAPES), *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 2439-2446.
- [51] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Processing routes to macroporous ceramics: A review, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 1771-1789.
- [52] M.F. Sanches, N. Vitorino, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, J.B. Rodrigues Neto, D. Hotza, Effects of processing parameters on cellular ceramics obtained by paraffin emulsified suspensions, *Ceramics International* 40 (2014) 9045-9053.
- [53] N. Vitorino, C. Freitas, M.J. Ribeiro, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, Porous hollow tubes processed by extrusion of ceramic emulsions, *Applied Clay Science* 105 (2015) 60-65.
- [54] C. Freitas, N. Vitorino, M.J. Ribeiro, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, Extrusion of ceramic emulsions: Preparation and characterization of cellular ceramics, *Applied Clay Science* 109 (2015) 15-21.
- [55] A. JCC., Sensores de oxigénio à base de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3+\delta}$: Efeitos microestruturais e comportamento transiente: University of Aveiro 2000. .
- [56] M.Z. Atashbar, W. Wlodarki, J.I. Mat., *Syst. Struct.*, , 1997, pp. 8, 11, 953. .
- [57] B. BA., A Non Linear Squares Least Fit Procedure for Analyzis of Immitance Data of Electrochemical Systems., 1986.
- [58] G. C., *Electrical impedance spectroscopy, principles, instrumentation, and applications.*, New York: Marcel Dekker; 1995.
- [59] Abrantes JCC, F. J., *ISA - Impedance Spectroscopy Analyser. Software Package.*, (2001).
- [60] C. Freitas, N. Vitorino, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, Burnout effects on cellular ceramics obtained from gelatine gellasted emulsified suspensions, *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 971-979.
- [61] L. Zhang, F. Chen, C. Xia, Spin-coating derived solid oxide fuel cells operated at temperatures of 500 degrees C and below, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 13262-13270.

- [62] F.N. Tabuti, F.C. Fonseca, D.Z. Florio, Development and tests of anode-supported solid oxide fuel cells with electrolyte layer deposited by spin-coating, *Materia-Rio De Janeiro* 18 (2013) 39-45.
- [63] N.T. Yang, X.X. Meng, B. Meng, X.Y. Tan, Z.F. Ma, J. Sunarso, Effect of Preparation Methods on the Properties of Ni-YSZ Cermets for SOFC Anodes, *Batteries and Energy Technology (General) - 221st Ecs Meeting* 45 (2013) 267-277.
- [64] X. Xin, Z. Lue, Q. Zhu, X. Huang, W. Su, Fabrication of dense YSZ electrolyte membranes by a modified dry-pressing using nanocrystalline powders, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 1627-1630.
- [65] A. Kato, K. Inoue, Y. Katatae, SINTERING BEHAVIOR OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA (YSZ) POWDERS PREPARED BY HOMOGENEOUS PRECIPITATION, *Materials Research Bulletin* 22 (1987) 1275-1281.
- [66] C.M. Fernandes, A. Castela, F.M. Figueiredo, J.R. Frade, Microstructure-property relations in composite yttria-substituted zirconia solid electrolytes, *Solid State Ionics* 193 (2011) 52-59.
- [67] E.N.S. Muccillo, Oxygen-ion conductors: a brief review
- Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão, *Cerâmica* 54 (2008) 129-144.
- [68] G.S. Trindade, P.R. Villalobos, P.E.V.d. Miranda, Fabricação de suspensões cerâmicas para anodos de PaCOS suportadas pelo eletrólito, *Matéria (Rio de Janeiro)* 12 (2007) 22-28.
- [69] E. Caproni, R. Muccillo, Application of the electrophoretic deposition technique for obtaining yttria-stabilized zirconia tubes
- Aplicação da técnica de deposição eletroforética para a obtenção de tubos cerâmicos de zircônia-ítria, *Cerâmica* 58 (2012) 131-136.

